

N^o D'ORDRE

902.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. E. MANCEAU,

Professeur au Collège d'Épernay.

1^{re} THÈSE. — SUR LE TANNIN DE LA GALLE D'ALEP ET DE LA GALLE DE CHINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 décembre 1896, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST,	<i>Président.</i>
FRIEDEL,	{ <i>Examineurs.</i>
LIPPMANN,	

ÉPERNAY

IMPRIMERIE DU " COURRIER DU NORD-EST "

1896

N^o D'ORDRE

902.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. E. MANCEAU,

Professeur au Collège d'Épernay.

1^{re} THÈSE. — SUR LE TANNIN DE LA GALLE D'ALEP ET DE LA GALLE DE CHINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} décembre 1896, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*
FRIEDEL, } *Examineurs.*
LIPPMANN, }



ÉPERNAY

IMPRIMERIE DU " COURRIER DU NORD-EST "

1896

Monsieur FRIEDEL, professeur de chimie organique à la Faculté des Sciences,

Monsieur DITTE, professeur de chimie minérale,

Voudront bien me permettre de leur témoigner ma respectueuse reconnaissance pour les bienveillants conseils qu'ils ont bien voulu me donner.

EMILE MANCEAU.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR LE TANNIN

DE LA GALLE D'ALEP

ET DE LA GALLE DE CHINE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556006_0043

PREMIÈRE PARTIE

SUR LA CONSTITUTION DU TANNIN ET DES TANNATES

HISTORIQUE

L'histoire du tannin de la noix de Galles commence en 1777 avec le travail des Académiciens de Dijon sur le principe astringent végétal.

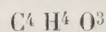
Les « *Elémens de chymie théorique et pratique rédigés dans un nouvel ordre d'après les découvertes modernes pour servir aux cours publics de l'Académie de Dijon* », par DE MORVEAU, MARET, DURANDE, contiennent la relation la plus ancienne, semble-t-il, d'expériences faites en vue d'isoler le principe auquel Cartheuser, Lewis et d'autres chimistes, dans la première moitié du XVIII^e siècle, attribuaient la coloration noire donnée par l'infusion de noix de Galles avec les sels ferriques.

Jusque-là, d'après les Académiciens de Dijon, on ne savait rien du principe astringent sinon qu'il précipitait en noir les

La première formule du tannin est due à Berzélius. En 1814, de l'analyse élémentaire suivante :

H	4,52
C	47,40
O	48,08
	100,00

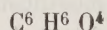
il conclut à la formule :



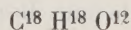
En 1815, seconde analyse dont les résultats diffèrent notablement des précédents :

H	4,186
C	41,160
O	54,654
	100,000

Berzélius représente cette composition par :



ou mieux, dit-il, par la formule triple :



« à l'aide de laquelle il est plus facile de se rendre compte de la formation de l'acide gallique ».

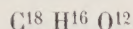
En 1827, dans son *Traité de Chimie*, troisième série d'analyses :

H	3,86 à 3,79
C	43,45 à 43,72
O	52,69 à 52,49

conduisant sensiblement à la même formule.

La formule de Berzélius fut adoptée par Pelouze (1833), après analyse du tannin « à l'éther ». Il justifiait cette constitution par l'analyse de certains tannates de plomb, fer, antimoine dont la composition semblait correspondre à peu près avec le poids moléculaire fourni par la précédente formule.

Liebig, l'année suivante, propose :



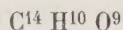
formule à laquelle se range aussitôt Pelouze qui attribue l'excès d'hydrogène de ses premières analyses à de l'éther retenu.

Les relations du tannin avec l'acide gallique ne sont pas encore précisées, bien que la plupart des chimistes regardent ce dernier acide, en raison de sa préparation, comme un produit d'altération du tannin. Pour Pelouze « la place du tannin est à côté de l'acide gallique, peut-être ont-ils un radical commun ».

Mulder (1847), dans un travail peu répandu, aurait indiqué pour constitution du tannin :



ce qui fait bien la formule brute d'aujourd'hui :



Cette formule, d'après Schiff, aurait été dictée à Mulder par l'examen de divers tannates. Elle fut, d'ailleurs, abandonnée presque aussitôt par l'auteur qui voulait faire concorder la composition du gallotannin avec celle des autres tannins végétaux. L'identité des divers tannins était, à cette époque, opinion généralement admise.

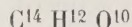
Wetherill (1847) remarque que, par l'action des acides étendus bouillants, le tannin semble se convertir entièrement en acide gallique. Il obtient 87,4 d'acide gallique cristallisé pour 100 de tannin.

D'autre part, l'analyse élémentaire lui donne pour le tannin séché à 100° :

H	3,64
C	50,63
O	45,73
	100,00

ce qui le conduit à considérer le tannin comme un isomère

de l'acide gallique. Il représente la composition précédente par :



Avec le travail de Strecker (1851), apparaît la théorie du tannin glucoside.

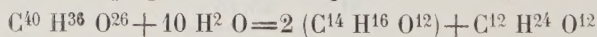
Strecker fait d'abord remarquer que Braconnot, en 1819, a trouvé de l'alcool dans les produits de distillation du liquide brun obtenu par action du ferment de bière sur l'infusion de noix de Galle. Liebig a signalé la présence du sucre dans l'infusion aqueuse.

Strecker, pour établir la présence du glucose, traite le tannin par l'acide sulfurique étendu, à l'ébullition, neutralise par le carbonate de plomb, filtre, précipite ensuite par l'acétate de plomb le tannin qui n'a pas été décomposé et enlève au liquide filtré son excès de plomb par l'acide sulfhydrique. « Le liquide sirupeux a toutes les propriétés du sucre modifié par les acides, il réduit la liqueur cupropotassique, il fermente par la levure ».

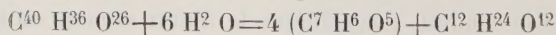
Strecker croyait vraisemblablement enlever la totalité de l'acide gallique par le carbonate de plomb, et tout le tannin au moyen de l'acétate de plomb. Or, il n'en est point ainsi, comme je l'établirai plus loin. La précipitation du tannin et de l'acide gallique n'est complète que pour un *très grand excès* d'acétate de plomb et la masse sirupeuse brune obtenue par Strecker est formée d'acide gallique, de tannin, de matières colorantes provenant de leur altération, mélange qui réduit la liqueur cupropotassique mais qui n'a ni la saveur, ni l'action sur la lumière polarisée, ni l'aspect cristallin du glucose, comme je l'ai vérifié en répétant l'expérience de Strecker.

Strecker n'a jamais pu fournir de résultats concordants.

Pour expliquer le dédoublement du tannin en acide gallique et glucose, il propose d'abord l'équation :



reproduite par Laurent (1852), qui l'écrit :



en retranchant aux deux membres les quatre molécules d'eau de cristallisation de l'acide gallique.

Dans un second mémoire (1854), Strecker donne une nouvelle formule du tannin et une interprétation différente de son dédoublement :



Cette formule correspond à 29,4 % de glucose et Strecker en trouve 15 à 22 !

L'opinion de Strecker prévalut pendant vingt ans, faute de preuves suffisantes fournies par ses adversaires, parmi lesquels Robiquet, qui écrivait en 1854 : « Ainsi le tannin ne contient ni sucre, ni gomme, ni quelque autre principe que ce soit, en combinaison avec l'acide gallique. Lorsque, sous l'influence du ferment pectique ou de l'acide sulfurique, le tannin se transforme en acide gallique, il s'accomplit un simple phénomène de métamorphose moléculaire suivi d'hydratation absolument comme quand le sucre de canne soumis à l'influence du ferment de bière est transformé en sucre de raisin, avant sa conversion en alcool et acide carbonique. »

Stenhouse, Knopp (1855), ont réalisé à 6 % près la transformation du tannin en acide gallique.

Rochleder (1858), trouve seulement de petites quantités de glucose dans le dédoublement du tannin par les acides, et attribue cette formation à des « éléments secondaires ».

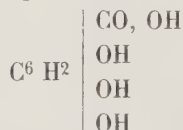
Hlasiwetz (1867), précise l'opinion déjà citée de Robiquet, en émettant cette supposition que : « le tannin est un acide bigallique, présentant avec l'acide gallique le même rapport que l'alcool biéthylénique avec le glycol ». Finalement, Hlasiwetz considère pourtant le gallotannin comme fournissant, par son dédoublement, du glucose et de l'acide gallique.

La première synthèse du tannin au moyen de l'acide gallique est due à Løwe, qui obtient le tannin en traitant le gallate de baryum par l'azotate d'argent. Løwe déduit de

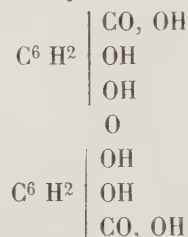
cette expérience que le tannin est un produit d'oxydation de l'acide gallique.

En 1871 débute la série des importants mémoires de Schiff. Le gallotannin est reproduit par déshydratation de l'acide gallique au moyen de l'oxychlorure de phosphore.

L'acide gallique ayant pour formule

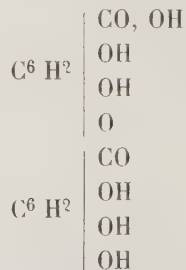


Schiff adopte d'abord pour le tannin, en se basant sur l'analyse d'un dérivé tétracétylé



La transformation de l'acide gallique en tannin est également réalisée par Schiff en faisant bouillir une solution étendue d'acide gallique avec l'acide arsénique dont on ne peut expliquer le rôle, comme déshydratant, sans admettre des réactions secondaires.

Schiff signale bientôt (1872), que le dérivé tétracétylé des premières expériences est un mélange de dérivés tri et pentacétylés. Il adopte définitivement la formule



qu'on admet généralement aujourd'hui.

Les conclusions de Schiff ont été mises en doute, d'abord par Lœwe (1872), qui s'y rangea après vérification, puis par Freda (1880), qui trouve que le produit de la réaction par l'acide arsénique ne présente les réactions du tannin qu'autant qu'il contient de l'arsenic. Observations analogues pour la préparation par l'oxychlorure de phosphore. « Schiff, dit Freda, avoue lui-même n'avoir jamais eu un produit exempt de phosphore. »

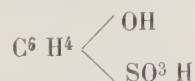
En 1875, Schiff revient sur la constitution du tannin. Résumant certains travaux antérieurs sur les tannates, en particulier ceux de Mulder, il cherche à montrer que la composition des différents sels connus (?) s'accorde avec la formule qu'il a proposée.

A ce sujet, je ferai remarquer, et je le montrerai plus loin, que la composition des tannates (par tannate il faut entendre un précipité, non défini comme substance particulière, pure), est assez variable pour que Pelouze, Strecker, aussi bien que Schiff, aient pu trouver des chiffres concordant sensiblement avec les formules qu'ils avaient choisies.

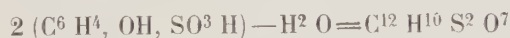
Des preuves plus sérieuses, en ce qui concerne la constitution du tannin, ont été accumulées, par Schiff, en examinant l'action de l'oxychlorure de phosphore sur divers acides phénols qui se déshydratent pour donner des produits analogues au tannin.

Schiff s'adresse d'abord aux acides phénols sulfonés.

L'acide phénol-monosulfurique

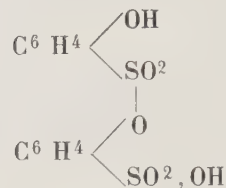


lui donne avec l'oxychlorure :



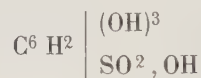
composé que le chlorure ferrique colore en violet, qui précipite l'albumine, les alcaloïdes, les sels métalliques, qui fournit avec l'anhydride acétique un dérivé monoacétylé.

Il en représente la constitution par :

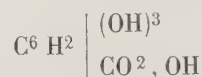


Ce serait un anhydride éther comme le gallotannin.

Le pyrogallol traité par l'acide sulfurique fumant donnerait l'acide



analogue, dit Schiff, à l'acide gallique :



et l'action de l'oxychlorure de phosphore fournirait encore un anhydride éther qui est au pyrogallol sulfoné ce que le tannin est à l'acide gallique. Ses propriétés rappellent celles du tannin ; c'est ainsi que l'acide chlorhydrique bouillant le transforme en acide sulfoné générateur.

Schiff examine ensuite l'action de l'oxychlorure sur les acides phénols proprement dits :

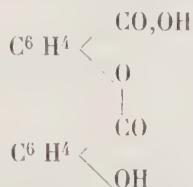


L'acide gallique vient au troisième rang dans cette série :



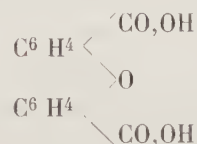
Gérhardt avait obtenu par l'action de POCl_3 sur le salicylate

de sodium un anhydride $C^{14} H^{10} O^5$ auquel Kraut attribuait la constitution :



Ce serait un anhydride éther analogue au tannin.

Schiff (1872), reprend la question et montre que ce corps répondrait plutôt à la formule



Pas de réaction avec le chlorure ferrique. Donc pas d'analogie de réactions et de constitution avec l'anhydride éther digallique.

Les acides méta et para-oxybenzoïque (Pulliti et Pellizari), de même que l'acide ortho, ne fournissent pas d'anhydride éther. L'acide salicylique et ses isomères ne donnent pas un tannin par action de l'oxychlorure de phosphore.

En revanche, l'acide protocatéchique donne aussi bien avec l'oxychlorure qu'avec l'acide arsénique, un véritable tannin :



possédant les mêmes réactions que le gallotannin, s'en différenciant par la coloration verte avec les sels de fer.

D'où ces conclusions de l'auteur : « Les tannins qui se colorent en vert par le chlorure ferrique correspondent aux anhydrides de l'acide protocatéchique tandis que ceux colorés en bleu sont les anhydrides de l'acide gallique et de ses dérivés... »

... « Il paraît que les acides phénols doivent contenir au moins deux groupes OH pour donner des acides tanniques. Cette règle ne s'applique pas aux acides phénols sulfurés... L'oxychlorure de phosphore agit sur les acides phénols

comme déshydratant, en rivant deux restes de l'acide phénol pour donner un acide tannique. »

Plus récemment Schiff a préparé un acide pyrogallol-carboné synthétique, isomère de l'acide gallique, et obtenu un isomère du gallotannin par l'action de l'oxychlorure de phosphore.

Enfin Boettinger (1885), serait parvenu à un autre acide digallique en chauffant à 100°, pendant une demi-heure, un mélange d'acide ou d'éther gallique avec l'acide sulfurique et de l'acide glyoxylique ou pyruvique.

Schiff a montré que le tannin distillé avec la poudre de zinc donne de l'anthracène.

M. Guignet (1891), a pu, par le zinc et l'ammoniaque, obtenir de l'acide benzoïque avec le tannin comme avec l'acide gallique.

Sur la bibliographie des tannates, également très développée, je serai bref :

Berzélius, Pelouze, Liebig, Mulder, Gerland, Büchner, Strecker, Fleck, etc., etc., ont donné les compositions de précipités fournis par le tannin dans diverses solutions métalliques.

Aucun de ces précipités n'a été caractérisé comme composé défini. Aucun n'a été obtenu cristallisé.

De plus, les résultats fournis par les divers expérimentateurs ne sont pas précisément concordants.

Je prendrai pour exemple les tannates de plomb, qui sont les mieux étudiés :

(1831) BERZÉLIUS a décrit un tannate à .	34,21	P60	°/o
(1833) PELOUZE.....	34,26		
	33,78		
(1843) MULDER en donne cinq :	34,82		
	41,60		
	49,81		
	60,18		
	64,04		

(1851) STRECKER trois.....	33,82 P60 %
	51,65
	63,89
(1871) SCHIFF.....	58,20
	72,79

En somme, autant de tannates que d'analyses faites. L'explication de ce fait se trouve précisément dans ce travail, qui montre les variations continues de la composition des tannates, aussi me dispenserai-je de citer les nombreuses formules proposées pour interpréter ces résultats analytiques.

Une observation très exacte a été faite par M. J. Regnaud, en 1874 : la composition du tannate de quinine (précipité fourni par le tannin dans la solution d'un sel de quinine), serait variable avec la température et la proportion de tannin. En ajoutant un excès de tannin à la solution d'acétate puis précipitant par les carbonates d'ammoniaque ou de soude, on obtient un précipité de composition sensiblement constante et répondant à la formule d'un bi-tannate (un équivalent de quinine et deux de tannin).

PRÉPARATION DU TANNIN

AU MOYEN DE L'ACIDE GALLIQUE
ET DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE

Schiff indique la préparation suivante : « On mélange de l'acide gallique cristallisé, bien pur, séché à 110°, avec de l'oxychlorure de phosphore, jusqu'à consistance pâteuse, et on chauffe d'abord au bain-marie à 100°, puis plus tard au bain-d'huile à 120°. Il s'ensuit une abondante production d'acide chlorhydrique qui, finalement, se ralentit. L'acide gallique est changé en une poudre jaune qu'on lave immédiatement avec de l'éther rigoureusement anhydre. Le résidu est débarrassé d'éther par une douce chaleur et additionné d'une petite quantité d'eau. Après 12 heures, il se forme

au fond une cristallisation d'acide gallique restant inaltéré (soient 10 %). On ajoute du sel de cuisine jusqu'à obtenir une masse résineuse qu'on lave avec une solution saturée de sel. La masse est séchée dans le vide et traitée par l'alcool absolu pour débarrasser du sel de cuisine. La solution alcoolique est additionnée de plusieurs fois son volume d'éther. On filtre ; l'éther est distillé et le résidu desséché dans le vide. »

J'ai traité l'acide gallique par l'oxychlorure de phosphore, comme il est dit plus haut. Le mélange dégage, à la température ordinaire, d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. On chauffe pendant 12 heures, au bain-marie (100°), puis à 107-108° dans l'eau saturée de sel marin jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. La masse jaunâtre est lavée à l'éther anhydre, reprise par l'eau et abandonnée pendant 12 heures. Le liquide décanté est traité par le sel marin pulvérisé ; il se forme une masse résineuse, qu'on lave avec une solution saturée de sel et qu'on traite par l'alcool concentré (97⁴). Le chlorure de sodium se dépose ; le liquide décanté est additionné de 4 à 5 fois son volume d'éther, filtré, puis soumis à la distillation. Le résidu sirupeux est desséché dans le vide.

La masse jaunâtre ainsi obtenue présente bien les caractères du tannin (précipitation de la gélatine, des sels de fer, etc.)

Ce n'est pas du tannin pur. En traitant par l'acide azotique, saturant par la chaux pure, et calcinant, puis, en dissolvant le résidu dans l'acide nitrique et traitant par le nitro-molybdate d'ammoniaque, on obtient un précipité jaune de phosphomolybdate. La proportion de phosphore n'a pas été déterminée, elle semble très faible.

Avec un grand excès de sous-acétate de plomb, il se forme un précipité blanc contenant

$$\text{PbO} \quad 68,52 \text{ \%}$$

chiffre voisin de celui que donne, dans les mêmes conditions, le tannin des noix de Galles.

PRÉPARATION DU TANNIN

AU MOYEN DE L'ACIDE GALLIQUE ET DE L'ACIDE ARSÉNIQUE

25 à 30 grammes d'acide gallique ont été dissous dans un litre d'eau bouillante et la solution additionnée peu à peu d'acide arsénique.

Des poids *très faibles* d'acide arsénique donnent au liquide la propriété de précipiter nettement la gélatine. On a continué l'addition d'acide arsénique jusqu'à ce que le liquide ne donnât plus, par refroidissement rapide à la température ordinaire, des cristaux d'acide gallique. J'ai ajouté ainsi, peu à peu 10 grammes d'acide arsénique.

Le liquide qui s'est coloré légèrement en jaune brun est traité par l'acide sulfhydrique; on filtre pour séparer le sulfure d'arsenic. Le liquide clair est traité à nouveau par H^2S pour vérifier qu'il ne se forme plus de précipité de sulfure d'arsenic, puis évaporé, et le résidu desséché dans le vide.

On devrait obtenir, semble-t-il, un mélange d'acides gallique et tannique libres. Or ce résidu contient de très notables quantités d'arsenic. J'ai lavé à l'éther pour séparer l'acide gallique et le résidu du lavage a été traité par de l'éther contenant un peu d'alcool. La plus grande partie du tannin avec un peu d'arsenic entre en dissolution; par évaporation de l'éther alcoolisé, on obtient une poudre jaunâtre présentant toutes les réactions du gallotannin, donnant avec le sous-acétate de plomb en très grand excès un précipité blanc qui renferme

PbO 68,61 %

Cette poudre jaunâtre contient encore de petites quantités d'arsenic. On peut calciner, et, malgré la perte probable d'arsenic par volatilisation, caractériser l'arsenic dans les cendres.

ESSAIS DE PRÉPARATION PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE
ET LE CHLORURE DE ZINC

Traité dans les mêmes conditions par l'acide phosphorique, l'acide gallique ne donne aucun produit précipitant la gélatine.

Résultats négatifs également avec le chlorure de zinc qui pourrait agir comme déshydratant.

RECHERCHES SUR LES TANNATES

Les précipités que donne la solution aqueuse de tannin dans la plupart des dissolutions métalliques et dans la solution de gélatine, souvent décrits comme des tannates définis, présentent, en réalité, une composition variable avec les conditions de l'expérience.

Je me suis proposé, dans ce travail, l'étude de ces variations, la recherche des facteurs dont elles dépendent, du sens dans lequel elles s'effectuent, des limites, s'il en existe, etc.

Tout d'abord, la composition de ces précipités n'est pas fonction du temps.

J'ai préparé cinq flacons dans chacun desquels 1 gramme de baryte, dissous dans 100^{cc} d'eau, avait été précipité par 1 gramme de tannin, également dissous dans 100^{cc} d'eau et ces cinq flacons, soigneusement bouchés, ont été placés dans une cave à température constante (11°). Les cinq précipités ont été analysés successivement, à 48 heures d'intervalle. On a trouvé :

		Baryte p. 100 gr. dans le précipité
N° 1	après 2 jours	47,17
2	4	47,23
3	6	47,13
4	8	47,32
5	10	47,24

Mêmes essais et mêmes conclusions pour l'acétate de plomb et le tannin, pour la gélatine et le tannin.

La lumière n'a pas d'influence sur la composition des tannates étudiés.

Mes premières expériences m'ont fait voir que la composition des précipités, que j'appellerai « tannates », pour abrégér, dépend en général de trois facteurs :

- 1^o Proportions relatives de tannin et base (ou sel),
- 2^o Température,
- 3^o Volume d'eau.

Elle est rigoureusement constante si l'on fait réagir poids identiques de base ou sel sur poids constants de tannin, dans le même volume de dissolvant, à même température.

Cette composition n'est plus la même si la dissolution contient certaines substances étrangères, comme les acides, les sels, même l'alcool. Un nouvel équilibre s'établit, indice de réactions très complexes, que je dois me borner à signaler. C'est ainsi que le précipité, tout en étant formé uniquement de tannin et baryte, n'a pas la même composition si l'on fait agir, toutes conditions égales d'ailleurs, 1 gramme de tannin sur 1 gramme de baryte à l'état de baryte caustique, ou à l'état d'acétate.

Les causes des variations ainsi précisées, j'ai recherché l'influence de chacun des facteurs, sur les tannates obtenus en faisant réagir le tannin sur les bases, puis le tannin sur les sels.

La potasse, la soude, la baryte possèdent seules une solubilité suffisante pour ces essais. Or la potasse et la soude ne précipitent pas la solution de tannin ; elles se dissolvent, d'abord sans altération apparente, puis, à partir d'un certain poids d'alcali, variable avec la température et la dilution, le liquide brunit et noircit au contact de l'air. En solution alcoolique, potasse ou soude et tannin donnent un précipité dont les variations de composition sont analogues à celles des autres tannates. Certains auteurs le décrivent comme cristallin, pour la composition correspondant au sel neutre

$C^{14} H^9 O^9 K$. En réalité, pour cette composition, il présente seulement un aspect brillant, indice de cristallisation, mais les cristaux ne sont pas nets, même au microscope. Il est aussi instable que le tannate de baryte ($C^{14} H^9 O^9$)² Ba qui présente, dans les mêmes conditions, indice de cristallisation.

Pour montrer ces variations de composition des tannates, j'ai choisi comme exemples les précipités tanniques obtenus avec la baryte et le tannin. Tous les précipités tanniques que j'ai étudiés présentent des variations analogues.

Les essais qui suivent ont été faits avec du tannin, caractérisé comme principe défini, par dissolution fractionnée et par transformation en acide gallique, comme il est dit plus loin.

La plupart des auteurs considérant les tannins de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine comme différents, j'ai fait mes expériences parallèlement avec ces deux tannins, aussi purs que possible.

TANNATES DE BARYTE

J'ai mis en présence tannin et baryte en proportions variables, dans un volume d'eau constant, à température fixe (0°). Ces expériences ont été répétées pour un volume d'eau différent à la même température, puis à 100°.

Pour chaque essai, le précipité, filtré à la température de la précipitation, non lavé, car il est décomposable par l'eau, était séché rapidement sur une plaque de porcelaine poreuse, puis à l'étuve (100°) dans une capsule tarée. La baryte était dosée en calcinant le précipité, séché et pesé, ajoutant quelques gouttes d'eau et d'acide sulfurique, puis calcinant à nouveau après saturation de l'excès d'acide sulfurique par l'ammoniaque, afin d'éviter les projections.

Les précipités les plus riches en baryte, très oxydables, ont été préparés, filtrés et séchés dans un courant d'hydrogène.

Influence des proportions relatives de tannin et baryte.

— On a préparé une solution titrée de baryte à 10 gr. Ba O par litre. 100^{cc} de cette dissolution, refroidis à 0°, étaient précipités par 100^{cc} d'une solution de tannin, également à 0°, contenant un poids connu de tannin.

RÉSULTATS :

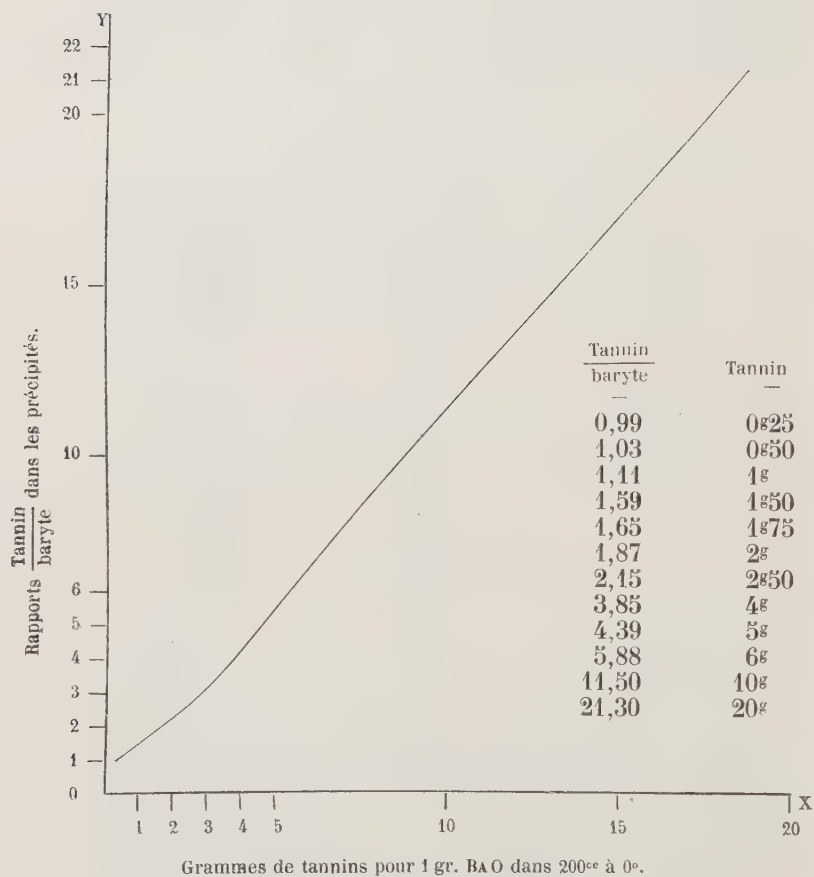
Poids de tannin employés —	Baryte (Ba O) pour 100 gr. du précipité sec	
	Tannin de Galles d'Alep	Tannin de Galles de Chine
0 ^{gr} 25	50,02	50,17
0 ^{gr} 50	49,23	49,25
1 ^{gr}	47,30	47,12
1 ^{gr} 50	39,40	39,61
1 ^{gr} 75	37,66	37,82
2 ^{gr}	34,80	35,01
2 ^{gr} 50	31,77	31,87
4 ^{gr}	20,59	20,53
5 ^{gr}	18,54	18,61
6 ^{gr}	14,53	14,81
10 ^{gr}	7,99	8,09
20 ^{gr}	4,48	4,41

Pour des poids de tannin supérieurs à 20^{gr} par 100^{cc} de solution, les précipités sont de moins en moins abondants. La baryte se dissout dans une solution très concentrée de tannin.

Le liquide de filtration des deux premières opérations (0^{gr} 25 et 0^{gr} 50 de tannin pour 1^{gr} Ba O, dans 200^{cc} à 0°), est incolore et ne donne plus les réactions du tannin. A partir de la troisième opération (1^{gr} tannin pour 1^{gr} Ba O) la précipitation du tannin n'est plus complète. Tous ces liquides renferment de la baryte.

En prenant des abscisses correspondant aux poids de tannin employés et des ordonnées proportionnelles aux rapports

$\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans le précipité, on représentera ces résultats par la courbe suivante :



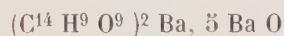
Cette courbe est sensiblement une droite pour sa partie supérieure. Donc, à partir d'une certaine limite, le rapport $\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans le tannate est sensiblement proportionnel aux rapports des poids de tannin et baryte mis en expérience.

La forme de la courbe, pour des poids décroissants de tannin, peut faire prévoir une limite que j'ai recherchée en

précipitant, toujours sous un volume total de 200^{cc} et à 0°, 1 gramme de tannin par des poids croissants de baryte. A partir d'environ 10^{gr} de baryte, la composition du précipité est constante.

On a trouvé :	Baryte pour 100 gr. du précipité	
	Galles d'Alep	Galles de Chine
pour 10 ^{gr} Ba O	59,28	59,25
pour 15 ^{gr} Ba O	59,37	59,41

Cette proportion de baryte correspond très exactement à la formule



pour laquelle le calcul donne

$$Ba O \quad 59,32 \text{ } \%$$

Le graphique précédent n'indique pas de limite probable pour les précipités les plus riches en tannin.

Influence du volume d'eau sur la composition du précipité.

— A 0°, pour un volume d'eau de 1 litre, on obtient des chiffres différents de ceux du tableau précédent.

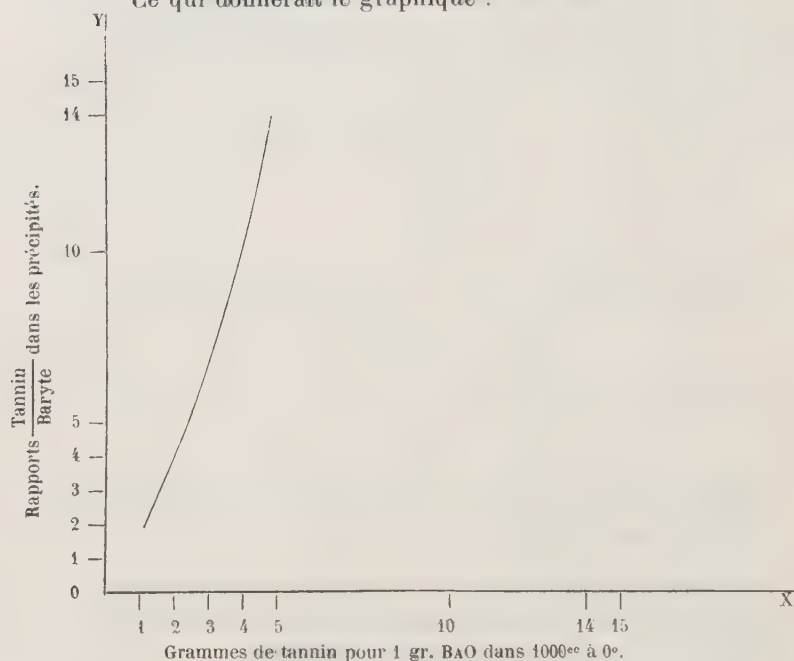
RÉSULTATS :

Poids de tannin employés	Baryte dans 100 gr. du précipité	
	Galles d'Alep	Galles de Chine
1 ^{gr}	31,46	31,71
2 ^{gr}	17,37	17,41
5 ^{gr}	6,43	6,62
10 ^{gr}	précipité peu abondant.	
20 ^{gr}	pas de précipité — le liquide précipite par addition d'eau.	

Les rapports $\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans le précipité sont respectivement :

pour 1 ^{gr} de tannin employé	2,17
2 ^{gr}	4,75
5 ^{gr}	14,55

Ce qui donnerait le graphique :



Ces déterminations suffisent pour montrer la forme de la courbe qui est sensiblement une droite moins inclinée que la précédente sur l'axe des X.

Les précipités sont moins volumineux, à poids égaux de baryte et poids égaux de tannin, que pour 200° d'eau.

Sans citer de chiffres, en raison du peu de précision des déterminations, je me suis assuré que le sens des variations, sous l'action du volume de dissolvant était bien celui qu'indiquent les chiffres ci-dessus.

Si par exemple, on fait réagir, à 0°, 1^{gr} de baryte et 1^{gr} de tannin dans des volumes d'eau croissants, les précipités sont de moins en moins abondants, le rapport $\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans le tannate, croît régulièrement.

Avec un excès suffisant de baryte, on obtient pour des volumes d'eau quelconques, avec le tannin de la Galle d'Alep

ou celui de la Galle de Chine, le précipité de composition constante, déjà trouvé pour 200^{cc}. L'analyse donne des résultats compris entre 57,30 et 57,50 Ba O pour 100^{gr} du précipité.

Influence de la température. — Enfin ces diverses expériences ont été répétées à 100°. La filtration doit être faite à l'étuve, à 100°

RÉSULTATS :

Pour un volume d'eau de 200^{cc}

Poids de tannin employés —	Baryte p. 100 gr. du précipité	
	Tannins de Galle d'Alep	Tannins de Galle de Chine
1 ^{gr}	47,39	47,18
2 ^{gr}	34,45	34,21
4 ^{gr}	20,36	20,51
5 ^{gr}	18,79	18,92
10 ^{gr}	12,46	12,19
20 ^{gr}	précipité peu abondant.	

Pour un volume d'eau de 1,000^{cc}

1 ^{gr}	47,22	47,34
2 ^{gr}	34,39	34,51
4 ^{gr}	20,50	20,42
5 ^{gr}	19,78	19,84
10 ^{gr}	23,84	23,77
20 ^{gr}	pas de précipité.	

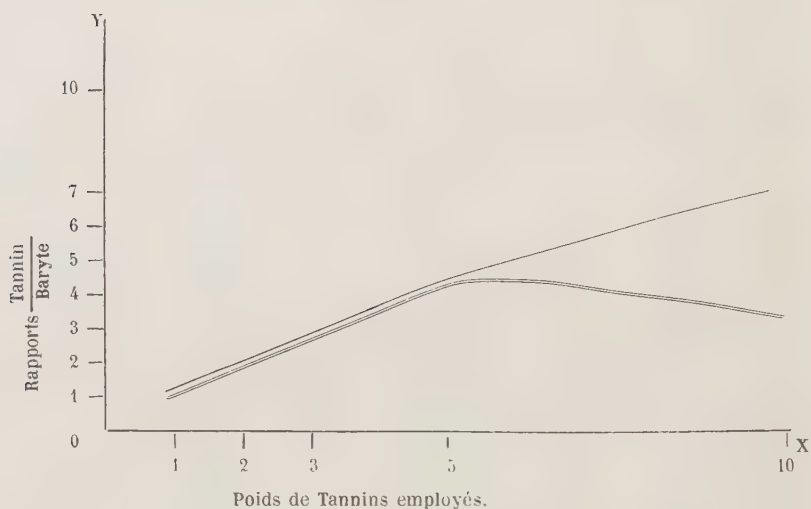
Ces résultats sont représentés par le graphique ci-joint, établi comme précédemment : abscisses proportionnelles aux poids de tannin employés, ordonnées proportionnelles aux rapports $\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans les précipités.

Pour un volume d'eau quelconque, à 100°, un excès suffisant de baryte donne encore le précipité, de composition constante, correspondant à la formule (C¹⁴ H⁹ O⁹)² Ba, 5 Ba O.

Les rapports $\frac{\text{Tannin}}{\text{Baryte}}$ dans les tannates, calculés pour la Galle d'Alep, sont :

Poids de tannin employés	Vol. d'eau = 200 ^{cc}	Vol. d'eau = 1,000 ^{cc}
1 ^{gr}	1,11	1,11
2 ^{gr}	1,90	1,90
4 ^{gr}	3,91	3,87
5 ^{gr}	4,32	4,05
10 ^{gr}	7,02	3,19

Ce qui donne les deux courbes :



La comparaison de ces diverses séries de chiffres fournit les résultats suivants :

En premier lieu, même limite, avec excès suffisant de baryte, quelles que soient les conditions de l'expérience.

A partir de cette limite, pour des poids croissants de tannin, à concentration et température constantes, les précipités sont de plus en plus chargés de tannin. J'ai poussé les expériences aussi loin que me le permettait la solubilité des tannates, et rien n'indique une limite dans ce sens — du moins à 0° et à la température ordinaire.

A 0° et à 100°, pour un volume de solution relativement faible (200^{cc}), les précipités contenant plus de 20 % environ

de baryte, ont même composition dans les essais correspondants. De plus, à 100°, il se présente cette singularité : la composition des tannates à plus de 20 % de baryte dépend uniquement des poids de tannin et baryte, et ne dépend plus du volume d'eau. Pour un volume d'eau suffisant, à 100°, la proportion de baryte passe par un minimum compris entre 19 et 20 %.

On peut remarquer qu'avec la formule du tannin proposée par Schiff, le sel neutre :



correspond à 19,76 % de baryte.

Ainsi, première distinction entre les précipités à plus de 20 % de baryte, précipités décomposables par l'eau froide mais non par l'eau bouillante, et les précipités de richesse moindre, que l'eau décompose à 100°, comme à 0°.

Les deux tannins de Galles d'Alep et de Galles de Chine conduisent exactement aux mêmes chiffres.

Examen des précipités. — Le tannate limite correspondant à la formule $(C^{14} H^9 O^9)^2 Ba$, 5 Ba O, obtenu dans un courant d'hydrogène, est blanc, amorphe. Mes essais pour le faire cristalliser, en chauffant et refroidissant alternativement le précipité dans une solution de baryte saturée à froid, ont été infructueux ; il est, dans ces conditions, absolument insoluble dans le liquide surnageant. L'eau, l'alcool le décomposent. Il m'était donc impossible de le caractériser comme substance définie, par cristallisation ou par dissolution fractionnée.

Mais on peut remarquer qu'il serait bien invraisemblable qu'un mélange s'obtient avec composition constante, dans les conditions très diverses (volume d'eau et température quelconques), où ce précipité a été préparé. Ce tannate semble donc un composé défini.

A l'air, ce tannate noircit très rapidement. Cette altérabilité varie régulièrement, comme la composition, depuis ce tannate limite jusqu'aux termes extrêmes de la série des précipités.

Le changement de coloration est de moins en moins rapide. Pour 20 % environ de baryte les précipités sont peu altérables ; les plus riches en tannin sont hygroscopiques.

Tous ces précipités sont décomposables par l'eau froide. Cette décomposition rappelle la dissociation : en effet, mis en suspension dans une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, le précipité ne se décompose pas totalement ; il prend une composition nettement variable avec le volume d'eau qui le surnage. Traité par l'eau de baryte, il se charge de baryte jusqu'à atteindre la limite (59,32 % de baryte), à partir de laquelle la composition reste constante. Traité par le tannin, il se charge de tannin et finit par se dissoudre.

Pour étudier cette dissociation, j'ai traité un excès du précipité par une petite quantité d'eau. Après 24 heures, on a décanté le liquide clair, dans lequel on a dosé baryte et tannin. Sur le résidu, on a versé une nouvelle quantité d'eau, qu'on a décantée le jour suivant ; l'opération a été répétée une troisième fois. La température était sensiblement constante pendant la durée de ces essais.

Dans le cas d'une dissociation en baryte ou tannin et sel acide ou basique, l'analyse des trois liquides successifs aurait montré la présence d'un certain poids de tannate défini en dissolution, plus un poids constant de baryte ou tannin par litre.

Aucune conclusion de cette nature ne peut être déduite des chiffres trouvés. Les phénomènes sont plus complexes qu'ils ne le sont dans la dissociation ordinaire.

Il semble bien que les produits de décomposition soient de nature variable avec la composition du résidu. En effet, un courant d'acide carbonique donne un précipité de carbonate de baryte dans les eaux de lavage des précipités les plus riches en baryte, jusqu'à 33 % de Ba O, environ. Pour les tannates qui suivent, l'acide carbonique ne donne plus de précipité bien que le liquide contienne une quantité notable de baryte.

Ainsi la décomposition du tannate de baryte n'obéit pas aux lois ordinaires de la dissociation.

Les dosages de la baryte et du tannin dans les eaux de macération, ou de lavage des différents tannates, fournissent cependant une indication de quelque valeur.

Distinction des précipités en deux groupes. — Pour les tannates à plus de 20 % de baryte, le rapport entre les poids de baryte et de tannin, dans les eaux de macération ou lavage, est supérieur à celui qui correspond à la composition du précipité traité.

Pour les tannates contenant moins de 20 % de baryte (environ), ce rapport est plus faible.

De telle sorte que, lavés à l'eau froide, les premiers tannates perdent surtout de la baryte, et l'analyse des résidus accuse un rapport $\frac{\text{baryte}}{\text{tannin}}$ régulièrement décroissant ; les tannates du 2^e groupe perdent surtout du tannin et, après lavage, le rapport $\frac{\text{baryte}}{\text{tannin}}$ dans les résidus croît d'une manière continue.

En somme cette action de l'eau froide groupe les tannates en deux séries qui tendent vers le même tannate limite. La série des précipités à plus de 20 %, que j'appellerai, pour abrégé « tannates basiques », que le lavage à l'eau froide rapproche du sel neutre $(C^{14} H^9 O^9)^2 Ba$ (19,76 Ba O %), et la série à moins de 20 %, série des « tannates acides », qui tendent également vers la composition du sel neutre.

Il semble alors qu'on puisse parvenir au tannate limite $(C^{14} H^9 O^9)^2 Ba$ par lavage à l'eau froide d'un quelconque de ces précipités. Or ce tannate est lui-même décomposable par l'eau froide en donnant des résidus basiques certainement de constitution différente de celle des précédents, puisque l'action de l'eau à 20° a pour effet, tout en diminuant le poids du résidu, d'accroître son titre en baryte, alors que nous avons observé l'inverse, dans les mêmes circonstances, pour les tannates basiques déjà examinés. Cette décomposition

se vérifie en lavant avec de l'eau le précipité que donnent à 0°, 1^{gr} de Ba O et 4^{gr} de tannin dissous dans 200^{cc}.

Elle se vérifie également par l'expérience suivante : Un tannate basique contenant Ba O 51,10 % a été lavé à l'eau froide pendant deux mois ; des prises d'échantillon ont été faites sur le résidu à des intervalles réguliers afin de suivre les variations de composition du tannate. On a trouvé successivement

	Baryte pour 100 gr. du précipité séché à 100°
Au début	51,10
Après 4 jours	43,49
8	37,90
12	33,81
16	28,93
20	24,32
30	32,37
43	39,10
60	42,19

La composition du résidu passe par un minimum de baryte, que cette expérience met en évidence. Elle ne donne pas la valeur exacte de ce minimum, qu'on pourrait cependant obtenir par cette méthode en effectuant des prises d'échantillons très fréquentes, au voisinage du chiffre limite.

Action de l'alcool, de l'acétone. — J'ai fait agir l'alcool absolu, l'acétone sur les différents tannates séchés à 100°. En aucun cas, l'alcool ou l'acétone, qui décomposent les précipités les plus riches en tannin, n'enlèvent du tannin seulement.

Action caractéristique des dissolvants sur les tannates. — L'évaporation des liquides de traitement donne toujours un résidu contenant de la baryte, bien que la baryte soit insoluble dans l'alcool et dans l'acétone. A mesure qu'on fait agir l'alcool, ou l'acétone, sur des précipités de moins en moins chargés de tannin, le rapport $\frac{\text{baryte}}{\text{tannin}}$ dans le liquide de lavage, très faible au début, augmente progressivement, en même temps que le poids total de substance, enlevé au

précipité par un volume constant de dissolvant, diminue peu à peu, jusqu'à ce qu'on parvienne à un composé — mélange ou composé défini — insoluble dans l'alcool ou l'acétone, à la température de l'expérience.

Je ne puis mieux résumer mes observations, pour l'action de l'eau, de l'alcool, de l'acétone sur les différents précipités depuis les tannates contenant 3 % environ de baryte, jusqu'au tannate limite $(C^{14} H^9 O^9)^2 Ba, 5 Ba O$, qu'en disant : « Tout se passe comme si, la richesse en tannin diminuant progressivement d'un précipité à l'autre, la solubilité variait dans le même sens d'une façon continue. De plus, si l'on soumet un tannate acide à l'action d'un volume déterminé d'eau, d'alcool ou d'acétone insuffisant pour le dissoudre totalement, et si on répète cette opération un certain nombre de fois, l'évaporation de ces extraits successifs donne un résidu de plus en plus faible à mesure que l'opération s'avance. En même temps le rapport $\frac{\text{Baryte}}{\text{Tannin}}$ croît dans ces extraits successifs, tout en restant, pour chaque opération, inférieur au rapport $\frac{\text{Baryte}}{\text{Tannin}}$ dans le résidu correspondant.

Ces remarques sont importantes, elles s'appliquent à tous les tannates acides et seront rappelées plus loin à propos de l'examen des Galles d'Alep et de Chine, et de la préparation du tannin.

Préparation des tannates avec l'acétate de baryte et le tannin

En substituant, dans les expériences précédentes, une solution titrée d'acétate de baryte (contenant 1^{gr} Ba O par 100^{cc}), à la solution de baryte caustique, on obtient encore un précipité blanc, floconneux, ne contenant pas d'acide acétique, et présentant des variations de composition analogues à celles précédemment exposées — mais plus lentes.

Ces tannates, comme les précédents, noircissent au contact de l'air, d'autant plus rapidement qu'ils renferment plus de baryte.

En raison de l'acide acétique mis en liberté dans la

Il est assez remarquable que des précipités de formules analogues s'obtiennent, dans les mêmes conditions, avec les acétates de chaux, plomb, zinc, cuivre.

*Préparation des tannates avec le carbonate de baryte
et le tannin.*

J'ai tenté la préparation du tannate neutre



en faisant réagir une solution de tannin sur du carbonate de baryte récemment précipité,

A froid, l'action du tannin est peu sensible ; à chaud, on observe nettement un dégagement d'acide carbonique. Divers essais ont été faits, dont les résultats sont les suivants :

Avec très peu d'eau, le liquide filtré laisse par évaporation à 100°, un extrait qui renferme environ 22 % de baryte. A mesure que la quantité d'eau augmente, la proportion de baryte diminue dans l'extrait.

On a cité (*Enc. chimique*, t. XII, p. 2553), la formation d'un tannate basique $C^{14} H^8 Ba O^9$, quand on sature une solution bouillante de tannin par du carbonate de baryte et qu'on précipite par l'alcool le liquide concentré. Les précipités obtenus dans ces conditions n'ont nullement une composition constante. La température, le volume d'eau, le volume d'alcool influent sur cette composition.

RÉSUMÉ. — En résumé : Pour les solutions de tannin et de baryte, précipités de composition variable avec les conditions de l'expérience, jusqu'à un certain excès de baryte. au delà duquel la composition est constante et répond à la formule $(C^{14} H O^9)^2 Ba$, 5 Ba O.

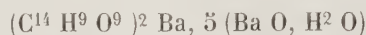
De ce précipité contenant 57,32 Ba O, au précipité le plus riche en tannin (Ba O 3 %), les propriétés : aspect, altération à l'air, solubilité, varient de façon continue ; la stabilité à l'air et la solubilité croissant avec la proportion de tannin.

Tous ces précipités sont décomposables à froid par l'eau et l'alcool. Cette décomposition, qui présente certaines analogies avec la dissociation, est d'ordre plus complexe.

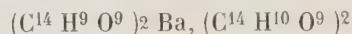
L'eau bouillante ne décompose pas les tannates contenant une proportion de baryte supérieure à celle correspondant au sel neutre



Avec les solutions de tannin et d'acétate, mêmes observations. La constitution des précipités paraît être différente de celle des précédents, car la limite, pour un excès d'acétate, serait



On a un précipité blanc de tannate tout aussi instable que les précédents



en précipitant par l'ammoniaque, une solution d'acétate de baryte dans du tannin.

Avec le carbonate, dégagement d'acide carbonique très faible à froid pour un excès de carbonate, plus sensible pour un excès de tannin. A 100° dégagement sensible ; on n'obtient pas encore de composé stable.

TANNATES DE CHAUX

La variation continue dans la composition des précipités, l'existence d'une limite pour un excès de base se retrouvent avec la chaux.

La chaux étant peu soluble dans l'eau, j'ai préparé une solution dans l'eau sucrée. Je m'étais préalablement assuré que le sucre n'influait pas sur la composition des tannates de baryte.

1^{gr} de baryte et 4^{gr} de tannin dans 200^{cc} d'eau à 0° ont donné un précipité contenant :

Baryte 20,47 %

Avec mêmes poids de baryte et tannin, plus 10^{gr} de sucre, on a obtenu

Baryte 20,39 %

1^{gr} de chaux précipité par des poids croissants de tannin

dans un volume d'eau de 200° à 0° a donné des précipités de composition régulièrement variable, comme la baryte. Mêmes colorations à l'air pour les précipités. Un très grand excès de chaux, dans un courant d'hydrogène, donne un précipité blanc, dont la composition (Ca O 34,52 %), se rapproche de celle qui correspond à la formule



Les variations avec le volume d'eau et la température ont été vérifiées par des essais isolés.

La stabilité au contact de l'air, ainsi que la solubilité augmentent, pour la chaux comme pour la baryte, avec la proportion de tannin dans le précipité.

L'alcool absolu, l'acétone agissent sur les tannates de chaux comme sur les tannates de baryte.

Un précipité contenant 3 % de chaux cède à l'alcool et à l'acétone du tannin et très peu de chaux, puis du tannin plus impur . . . jusqu'à ce qu'on parvienne à un résidu de tannate insoluble ou indécomposable de composition variable avec la température.

Acétate de chaux et tannin

Mêmes observations qu'avec l'acétate de baryte. Préparation identique du précipité de composition constante, avec excès d'acétate. On a trouvé Ca O 32,27 % et 32,41 %.



exige 31,93 %.

40^{gr} de tannin dissous avec 1^{gr} d'acétate de calcium dans 1 litre d'eau, température 15°, donnent avec l'ammoniaque un précipité dont la composition est sensiblement :



Mêmes résultats avec 80^{gr} de tannin.

TANNATES DE PLOMB

Acétate neutre de plomb et tannin. — La solution de tannin donne avec l'acétate neutre de plomb un précipité blanc qui ne contient pas d'acide acétique.

J'ai préparé une solution d'acétate neutre dont 100^{cc} contenaient 1^{gr} de Pb O. 100^{cc} de cette dissolution, maintenus à 0°, étaient précipités par 100^{cc} d'eau, à 0°, tenant en dissolution un poids connu de tannin pur. Dans le précipité, non lavé, séché sur une plaque de porcelaine, puis à 100°, on dosait le plomb en calcinant, une première fois pour détruire la matière organique, puis une seconde fois après addition de nitrate d'ammoniaque desséché. On pèse à l'état de Pb O. Résultats très concordants.

RÉSULTATS :

Tannin employés —	Pb O pour 100 gr. du précipité	
	Galles d'Alep	Galles de Chine
0 ^{gr} 2	59,37	59,21
0 ^{gr} 5	54,23	54,37
5 ^{gr}	21,16	21,32
10 ^{gr}	15,72	15,47
20 ^{gr}	11,30	11,52

Pour rechercher s'il existe une limite, on a précipité

10^{gr} d'acétate neutre de plomb

15^{gr} »

20^{gr} »

dissous dans 100^{cc} d'eau, par 0^{gr} 5 de tannin dissous également dans 100^{cc} d'eau, température 0°.

		Galles d'Alep	Galles de Chine
N° 1	Pb O ‰	65,10	65,21
N° 2	»	65,17	65,09
N° 3	»	65,29	65,32

chiffres concordant avec la formule



A noter, dans les premières expériences, que la précipitation du tannin n'est complète que pour les deux premières opérations (0^{gr} 2 et 0^{gr} 5 tannin). 1^{gr} de tannin, comme je l'ai vérifié, n'est pas précipité complètement par 1^{gr} Pb O à l'état d'acétate neutre.

Comme pour la baryte et la chaux, les précipités contien-

nent d'autant moins de base qu'ils ont été obtenus en solutions plus étendues.

Voulant étudier l'action de la température, j'ai précipité et filtré à 100°, et obtenu tout d'abord des résultats très discordants. La cause est la variation de composition que subit le liquide par suite du dégagement graduel de l'acide acétique mis en liberté. La composition est constante dès que l'acide acétique libre a disparu.

Tous ces tannates sont décomposables par l'eau froide, en perdant relativement plus de tannin que d'oxyde de plomb, de telle sorte que les résidus, même pour les tannates contenant un poids de Pb O supérieur à celui correspondant au sel neutre $(C^{14}H^9O_9)^2 Pb$, sont de plus en plus chargés de Pb O. Ce fait s'explique par l'insolubilité de l'oxyde de plomb et s'observe d'ailleurs sur tous les tannates métalliques qui correspondent à un oxyde insoluble. L'action de l'eau ne permet donc plus de grouper les précipités en deux séries, comme on l'a vu pour les tannates de baryte.

Schiff n'a probablement pas tenu compte de la décomposition par l'eau lorsqu'il a signalé un tannate de plomb renfermant Pb O 72,79 %, que je n'ai jamais pu obtenir par précipitation directe, sans lavages.

2° *Acétate tribasique et tannin.* — Variations encore avec l'acétate basique. Dans des conditions identiques, mêmes poids de tannin ne donnent pas mêmes précipités avec 1^{gr} de Pb O à l'état d'acétate neutre ou d'acétate basique. Ces derniers précipités contiennent plus de plomb.

La limite, recherchée avec des poids croissants de sous-acétate, a été trouvée :

	Galles d'Alep	Galles de Chine
Pb O pour 100 ^{gr}	68,07	68,21
	68,14	68,27

elle conduit à la formule

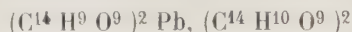


Les tannates obtenus avec les acétates neutre ou basique

sont tous décomposables par l'eau froide — solubles dans un excès de tannin.

La solubilité de ces tannates croît avec la proportion de tannin.

40^{gr} et 80^{gr} de tannin précipités par 1^{gr} d'acétate neutre dans un litre d'eau donnent approximativement :



TANNATES DE ZINC

Avec le tannin, précipité blanc floconneux de tannate de zinc. Composition variable comme pour les autres tannates.

A froid le tannin n'est jamais précipité totalement de ses solutions par l'acétate de zinc même pour les poids correspondant à la limite



Le liquide filtré en contient encore des *traces*.

En dosant le zinc par calcination on a trouvé seulement 39,77 % 39,88 % ; dans ce procédé, très rapide, il y a en effet perte de zinc par volatilisation.

Un dosage à l'état de sulfure après oxydation du tannate par l'acide azotique, évaporation prolongée avec l'acide sulfurique puis, finalement, saturation par l'acétate de soude et traitement par H² S, a donné



La solubilité du tannate est plus faible à l'ébullition, par suite du départ de l'acide acétique.

Rien de particulier à signaler dans la série des précipités. Pour 40^{gr} et 80^{gr} de tannin par litre, 1^{gr} d'acétate de zinc et un peu d'ammoniaque, on a le tannate (à peu près)



En aucun cas, tout le tannin n'est précipité par l'acétate de zinc. Je dois ajouter, cependant, que pour les précipités voisins de la composition limite, le poids de tannin non précipité est extrêmement faible.

TANNATES DE CUIVRE

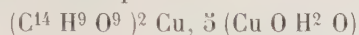
Dans les solutions d'acétate neutre, précipité rouge-brun, dont les variations sont analogues aux précédentes.

Le cuivre est pesé à l'état de Cu O. On calcine, puis, après destruction de la matière organique, on ajoute Hg O pur afin de transformer le cuivre réduit en Cu O.

Comme résultats, pour 100 et 150^{cc} d'une solution d'acétate saturée à froid, précipités par environ 0^{gr} 3 de tannin :

Cu O	40,61
»	40,73

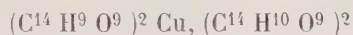
Au lieu de 39,83 calculé pour



Ces chiffres sont un peu supérieurs à ceux indiqués par Fleck comme composition du tannate de cuivre.

On peut, comme précédemment, préparer des tannates de moins en moins riches en oxyde de cuivre. Le tannate limite est à *peu près* insoluble ; la solubilité croît très rapidement avec la proportion de tannin.

On obtient un précipité de composition voisine de celle d'un bi-tannate



dans les mêmes conditions que pour le zinc, le calcium, le baryum.

Des précipités, variables comme les précédents, mais dont on n'a pas recherché la limite, s'obtiennent avec le sulfate de cuivre.

TANNATES DE MERCURE

Avec l'acétate mercurique, on a des tannates de mercure dans lesquels la proportion de mercure s'élève encore avec les poids d'acétate réagissant pour un même poids de tannin.

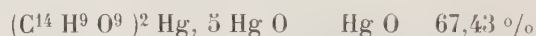
Avec 100 et 150^{cc} d'une solution saturée à froid d'acétate mercurique, le précipité contient

Hg O	68,48 (Tannin de Galles d'Alep)
»	68,67

Pour doser le mercure, on a dissous le tannate dans l'acide azotique ; la plus grande partie de l'acide nitrique a été chassée en ajoutant, à diverses reprises, de l'acide chlorhydrique, et chauffant doucement au bain-marie.

Le liquide est alors saturé par le carbonate de soude, précipité par $H^2 S$. Le précipité de sulfure de mercure mis en digestion pendant 24 heures avec du sulfite de soude est jeté sur un filtre taré, lavé à l'eau bouillante, séché à 100° et pesé.

En raison des difficultés que présente le dosage du mercure, ces chiffres concordent sensiblement avec celui que donne la formule



Tous les tannates de mercure sont décomposables par l'eau.

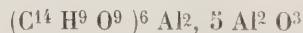
TANNATES D'ALUMINE

La solution d'acétate basique d'alumine donne avec le tannin des précipités de composition variable, solubles comme les précédents dans un excès de tannin.

A partir d'un certain excès de sel d'alumine, variable avec la température et le volume d'eau, le tannate renferme :

	Galles d'Alep	Galles de Chine
$Al^2 O^3$	24,61	24,68
»	24,69	24,77

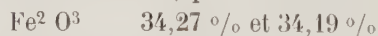
le calcul donne 24,57 pour la formule



Comme pour la baryte et l'oxyde de plomb, la précipitation est *complète* seulement pour un grand excès d'acétate d'alumine. L'alumine a été dosée par calcination.

TANNATES DE FER

L'acétate ferrique en grand excès donne un précipité bleu noir, dans lequel on a trouvé, par calcination :



ce qui correspond à la formule



La précipitation du tannin est presque complète ; le précipité est décomposable par l'eau.

Avec le perchlorure de fer, qui contient généralement un excès d'acide, on n'obtient qu'une coloration d'un bleu-noir.

TANNATES DE GÉLATINE

La constitution moléculaire de la gélatine n'est pas connue, aussi n'est-il point question, dans cette étude des tannates de gélatine, de rechercher, comme je l'ai fait pour les tannates métalliques, si certains de ces composés correspondent à des formules définies.

Mais nombre d'auteurs ont, tout récemment encore, basé des méthodes de dosage du tannin sur sa précipitation par la gélatine, précipitation qu'ils semblent considérer comme complète. D'autre part, dans les traités de vinification les plus nouveaux, différents chimistes, traitant du collage des vins, envisagent le tannate de gélatine comme un précipité de composition « sensiblement » constante.

Il est vrai que, sur cette composition constante, la discordance est quelque peu flagrante. De trois auteurs différents, le premier indique 1^{gr} de colle de poisson pour 0^{gr} 28 de tannin, le second

1 ^{gr}	0 ^{gr} 55
-----------------	--------------------

le troisième

1 ^{gr}	0 ^{gr} 80
-----------------	--------------------

Au point de vue analytique comme au point de vue pratique, l'étude du tannate de gélatine présentait donc une certaine importance.

J'ai choisi comme gélatine la partie soluble de la colle de poisson (colle de Russie). Brute, non dépouillée de ses membranes, cette colle renferme environ 16 % d'humidité et dose, à l'état sec 17,20 % d'azote. La partie soluble présente, pour des échantillons différents, un titre constant de 16,20 % en azote. Le dosage a été fait par la chaux sodée.

La méthode suivie pour l'examen des tannates de gélatine est celle que j'ai précédemment indiquée pour les tannates métalliques.

On épuisait au bain-marie un poids de colle de poisson assez fort pour que, après filtration et refroidissement, le liquide limpide prit la consistance d'une gelée, dont on déterminait la richesse en gélatine par évaporation d'un poids connu, au bain-marie.

Un poids de cette gelée contenant 1^{gr} de gélatine était dissous dans 500^{cc} d'eau. On précipitait par un poids connu de tannin pur, dissous dans 500^{cc}. Le volume total était de 1 litre. Ces expériences ont été faites à diverses températures et pour des volumes d'eau différents.

Le précipité ainsi obtenu, non lavé, car il est décomposable par l'eau, était séché sur une plaque de porcelaine poreuse, puis à l'étuve (100°). On dosait l'azote par la chaux sodée, et, comme contrôle, le tannin en dissolvant 0^{gr} 2 du précipité dans 1 litre d'eau bouillante additionnée de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis titrant à froid par le permanganate de potasse en présence de la solution sulfurique d'indigo. La colle de poisson ne réduit pas le permanganate dans ces conditions.

Ces expériences ont montré que la composition du tannate de gélatine varie d'une façon très notable avec les proportions relatives de gélatine et tannin, la température. Elle varie également mais de façon moins sensible avec le volume d'eau.

La lumière n'a pas d'action. A température constante, pour un même volume de dissolvant, le rapport $\frac{\text{tannin}}{\text{gélatine}}$ dans le précipité varie dans le même sens que le rapport des poids de tannin et gélatine réagissant.

De 0° à 100°, pour des poids déterminés de tannin et gélatine, dissous dans un volume d'eau constant pour toutes les expériences, le précipité renferme d'autant moins de tannin que la température est plus élevée.

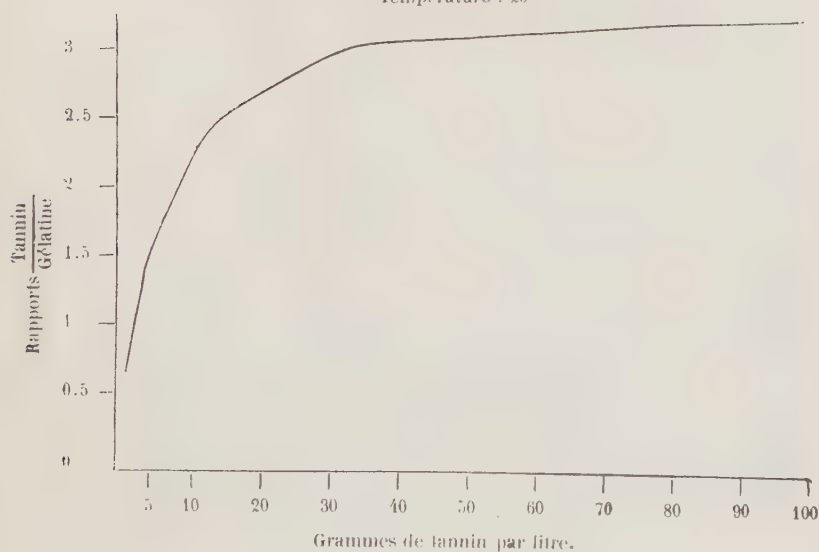
Enfin, le tannate perd encore du tannin mais de façon moins sensible, à mesure qu'on précipite, à température constante, tannin et gélatine, dans des volumes d'eau de plus en plus grands. La composition varie peu, en somme, avec la dilution.

A la température de 20° on a obtenu, pour un volume de solution égal à 1000^{cc} :

Poids de tannin employé pour 1 gr. de gélatine	Composition du précipité	
	Gélatine	Tannin
1 ^{gr}	100	60,3
4 ^{gr}	»	144
5 ^{gr}	»	168,8
8 ^{gr}	»	199,3
10 ^{gr}	»	241
15 ^{gr}	»	256
20 ^{gr}	»	266
30 ^{gr}	»	292,7
80 ^{gr}	»	318
100 ^{gr}	»	321

Avec des abscisses proportionnelles aux grammes de tannin employés par litre, et des ordonnées correspondant aux rapports $\frac{\text{tannin}}{\text{gélatine}}$ dans les précipités, ces résultats sont représentés par le graphique suivant qui fait prévoir l'existence d'un composé limite pour un excès de tannin.

Variations dans la composition du tannate de gélatine.
Température : 20°



Remarques sur les tannates de gélatine

En *aucun cas* la précipitation du tannin n'est complète. Dans un excès de gélatine, le tannin rend seulement le liquide opalescent ; en ajoutant assez de tannin pour obtenir un précipité sensible à 0° et en filtrant, le liquide de filtration limpide contient plus de 0^{gr}1 de tannin par litre. Il contient également de la gélatine car il précipite par le tannin. Dans cette solution le tannin semble combiné à la gélatine, en effet si on dialyse au moyen d'un vase de porcelaine poreuse, l'eau du dialyseur ne présente pas, après 24 et 48 heures, les réactions du tannin, alors qu'une solution de tannin de même concentration, dialysée de même façon, donne un liquide fournissant nettement ces réactions.

A l'inverse de ce qu'on a vu pour tous les tannates métalliques examinés, la solubilité du tannate de gélatine diminue à mesure que la proportion de tannin augmente, mais en même temps le liquide surnageant contient de plus en plus de tannin.

Ces essais montrent que, s'il est possible de précipiter toute la gélatine d'une dissolution par un certain excès de tannin, il est, en revanche, *absolument impossible* de précipiter tout le tannin à l'aide de la gélatine et le poids de tannin restant en dissolution est très notable. — Minimum trouvé 0^{gr}118 par litre. — Tous les dosages reposant sur la précipitation par la gélatine seule sont donc inexacts.

Je noterai également, en raison de l'importance que ces observations présentent pour le « collage » des vins, les variations d'aspect des précipités. Avec excès de gélatine le précipité reste en suspension. Si on augmente la proportion de tannin, le précipité s'agglomère en larges flocons qui se déposent lentement en laissant au-dessus d'eux un liquide limpide, à reflets bleuâtres, contenant du tannate de gélatine dissous. Un abaissement de température provoque les mêmes effets qu'une addition de tannin. Pour une proportion déterminée de tannin et de gélatine — proportion qui n'est pas

la même à toute température — le précipité se dépose nettement ; le liquide surnageant est d'une limpidité absolue, sans reflets colorés.

Enfin pour des poids de tannin croissants, les flocons de tannate se contractent, le précipité présente une texture de plus en plus grenue ; le « collage » n'est plus efficace, le liquide qui surnage est de moins en moins limpide.

De plus, tandis que les dépôts de tannates les plus chargés de gélatine offrent un aspect visqueux, et, glissant le long des parois, se rassemblent en suivant les sinuosités du fond du vase qui les renferme (barre des vins de Champagne), les tannates contenant le plus de tannin sont, surtout lorsque le précipité est peu abondant, très adhérents au verre (masques des vins de Champagne). Les mêmes propriétés se retrouvent pour les combinaisons du tannin contenues dans la Galle d'Alep et dans la Galle de Chine, pour les combinaisons non étudiées du tannin et de la dextrine.

Action de l'eau, de l'alcool, de l'acétone

Les tannates de gélatine sont décomposables par l'eau, l'alcool et l'acétone. Cette décomposition, qui dépend cependant du poids du tannin en dissolution par litre, n'est pas la dissociation ordinaire.

Un grand excès de tannate de gélatine, mis à diverses reprises successives en contact avec de faibles quantités d'eau, a cédé des poids de tannin (calculés par litre de liquide) de plus en plus faibles, en même temps qu'un peu de gélatine.

L'eau, l'alcool, l'acétone n'enlèvent jamais aux précipités du tannin pur, mais toujours gélatine et tannin. L'eau à 100° agit comme l'eau froide, mais plus rapidement.

Jamais, pour les tannates de gélatine, comme pour les tannates métalliques, l'action de ces divers liquides ne mène à la décomposition totale. Le résidu est toujours formé d'un tannate insoluble. Exemple :

Un tannate de gélatine formé de :

Tannin 150	Gélatine 100
------------	--------------

a été lavé pendant plusieurs semaines à l'eau bouillante. Des prises d'échantillons successives ont donné pour composition du résidu :

Tannin 146,8	Gélatine 100
127	100
72,4	100
55,8	100

Cette dernière composition correspond à un résidu très peu soluble et très lentement décomposable.

*Influence de l'alcool, du chlorure de sodium, des acides
sur la composition du précipité*

Alcool. — Si, dans les essais de précipitation, on substitue à l'eau pure de l'eau alcoolisée à 10 % (en volume), la composition du précipité est sensiblement identique. Sa solubilité est un peu plus faible. L'alcool trouble la solution limpide de tannate de gélatine.

Mais l'aspect du précipité est notablement modifié ; l'alcool « contracte » le précipité, dont la texture rappelle alors celle que possèdent, dans l'eau pure, les tannates beaucoup plus chargés de tannin. Cette observation présente un certain intérêt au point de vue du collage des vins. La composition du « tannate » qui laisse au-dessus de lui un liquide rigoureusement limpide, dans l'eau alcoolisée, est notablement différente de celle qui provoque les mêmes effets dans l'eau pure, à même température.

Chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium, à la dose de 20^{gr} par litre, n'a pas modifié sensiblement le rapport $\frac{\text{tannin}}{\text{gélatine}}$ mais le précipité contient une quantité très sensible de Na Cl.

Acides. — Les acides ont une action très marquée. A l'inverse de ce qui a lieu pour les tannates métalliques, qui renferment d'autant moins de base que le liquide est plus

acide, le tannate de gélatine est d'autant plus chargé de gélatine que le titre acide du liquide surnageant est plus élevé. L'influence des divers acides diffère d'intensité, pour des poids équivalents par litre.

Ainsi le précipité, presque grenu, préparé avec 1^{gr} de gélatine et 4^{gr} de tannin, à 20°, dans 1 litre d'eau, devient floconneux, en perdant du tannin, et contient relativement beaucoup plus de gélatine lorsqu'on effectue la précipitation dans de l'eau qui renferme 5^{gr} d'acide citrique pour un litre. Un poids d'acide plus élevé dissout le précipité. Les acides tartrique, succinique, chlorhydrique, sulfurique agissent dans le même sens. Observation utile, encore, pour le collage des vins.

ANALOGIES DU TANNIN AVEC LES PHÉNOLS ET LES ACIDES PHÉNOLS

Les variations continues, régulières, l'existence d'une limite pour un excès de base, observées dans les précipités tanniques, se retrouvent dans les précipités que fournissent les phénols et les acides phénols, avec l'acétate et le sous-acétate de plomb.

PHÉNOL ($C^6 H^6 O$)

Les variations des composés alcalins du phénol sont assez notables pour que Crace Calvert ait envisagé ces combinaisons comme des mélanges.

Le phénol, qui trouble légèrement la solution d'acétate neutre de plomb, donne avec le sous-acétate un précipité blanc soluble dans un excès de sous-acétate. Ce précipité est formé de phénol et oxyde de plomb, sans acide acétique, comme on peut s'en assurer en le chauffant avec de l'acide sulfurique ou phosphorique.

Sa composition varie dans les mêmes conditions que celle des tannates. Si, pour un volume d'eau de 200^{cc}, à température constante, on précipite 1^{gr} de phénol, par des poids

croissants de sous-acétate, les précipités successifs sont de plus en plus riches en plomb. Quatre essais m'ont donné :

Pb O ‰	56,87
	62,81
	64,34
	65,11

Ce dernier chiffre est le plus élevé que j'ai pu obtenir. Un excès de sous-acétate dissout le tannate de plomb.

Comme on le verra plus loin, les phénols polyatomiques et les acides phénols — sauf les acides oxybenzoïques — donnent avec un excès suffisant de sous-acétate de plomb des précipités de composition constante, contenant tous, comme le tannate, une molécule d'oxyde de plomb pour deux oxhydyles phénoliques.

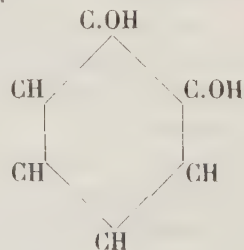
Ni le phénol ordinaire, ni les acides oxybenzoïques qui ne renferment qu'un seul oxhydyle phénolique, ne se conforment à cette règle. Le phénate :



qu'on devrait obtenir, contient 54,25 de Pb O. Le chiffre le plus élevé de la série précédente, 65,41 ne correspond pas à une formule simple. J'ajouterai que les variations de compositions des précipités sont encore trop rapides, au voisinage de ce chiffre, pour qu'on puisse supposer la limite atteinte. La solubilité des phénates dans un excès de sous-acétate ne permet pas d'appliquer à la recherche d'un précipité « limite » la méthode précédemment exposée pour les tannates.

PHÉNOLS DIATOMIQUES

La *pyrocatechine* :

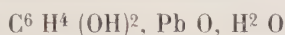


donne avec l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb des précipités de composition variable, décomposables par l'eau. En précipitant 100 et 150^{cc} de solution saturée d'acétate neutre par 0^{gr} 25 de pyrocatéchine, en dissolution dans un volume d'eau suffisant pour donner un volume total de 200^{cc}, température 17°, on a obtenu, deux précipités identiques.

Ils contenaient respectivement

Pb O	65,61
»	65,68

résultats qui concordent très exactement avec la formule



Le sous acétate, tout en donnant des précipités de propriétés analogues, fournit par la même méthode une limite différente :

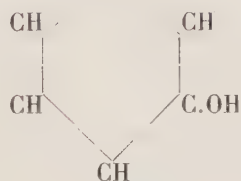
Pb O	67,47
»	67,23

Or la formule



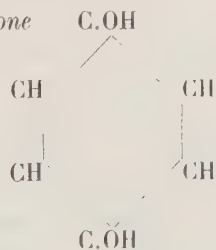
correspond à PbO 66,96 %.

La *résorcine* C.OH



ne précipite pas l'acétate neutre. Avec le sous-acétate, précipité blanc, soluble immédiatement dans un excès de sel de plomb.

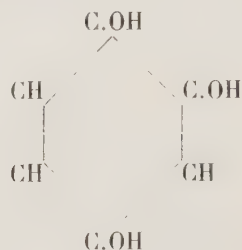
Enfin l'*hydroquinone* C.OH



ne précipite pas plus les acétates de plomb que ceux de cuivre, zinc, mercure, fer.

PHÉNOLS TRIATOMIQUES

Le seul phénol triatomique examiné est le *pyrogallol* :



Avec l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb il donne des précipités blancs de compositions variables, dont les propriétés sont analogues à celles des tannates. Les limites, recherchées comme pour la pyrocatéchine, contiennent :

Avec l'acétate neutre Pb O 68,71 et 68,77 %

Avec l'acétate basique 72,81 et 72,89

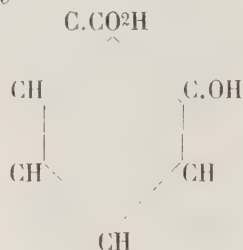
soient :

$[\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{OH})_3]^2 \cdot 3 (\text{Pb O}, \text{H}^2 \text{O})$ (Pb O 68,61 %)

$[\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{OH})_3]^2 \cdot 3 \text{Pb O}$ (Pb O 72,63 %)

ACIDES PHÉNOLS MONOPHÉNOLIQUES

L'*acide salicylique*



offre les mêmes singularités que le phénol. Pas de précipité avec l'acétate neutre.

Dans une solution de sous-acétate, précipité blanc, soluble dans un excès de sel de plomb. En ajoutant une solution

aqueuse d'acide salicylique à une solution saturée de sous-acétate jusqu'à formation de précipité sensible, on trouve dans ce composé

Pb O 70,76 %

bien supérieure, comme pour le phénol ordinaire, à celle que renfermerait le composé :

$[C^6 H^4 (OH) CO^2]^2 Pb, Pb O$ (Pb O 65,35 %)

De même que le chiffre trouvé pour le phénol (Pb O 65,40) se rapproche de la formule

$C^6 H^6 O, Pb O$ (66, %)

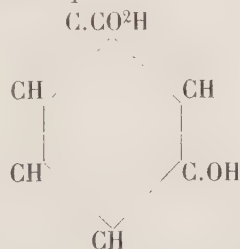
le chiffre précédent se rapproche de celui qu'indique une formule analogue

$[C^6 H^4 (OH) CO^2]^2 Pb, 2 Pb O$

Pour le phénol ordinaire et l'acide salicylique, on tendrait vers un composé contenant 1 molécule Pb O pour 1 oxydyle phénolique.

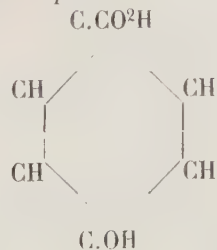
Comme pour le phénol, la limite n'est probablement pas atteinte.

L'acide méta-oxybenzoïque



ne précipite ni l'acétate ni le sous-acétate de plomb.

L'acide para-oxybenzoïque



ne donne rien avec l'acétate neutre. Dans l'acétate basique précipité blanc, qui semble stable : avec un excès d'acétate tribasique, le précipité renferme

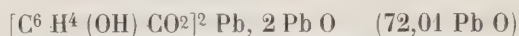
$$\text{Pb O} \quad 72,47 \text{ } \%$$

D'autre part, en versant quelques gouttes de sous-acétate dans la solution aqueuse d'acide paraoxybenzoïque, on a un précipité contenant

$$\text{Pb O} \quad 71,84$$

Ces deux précipités ne semblent pas décomposables par l'eau. Le dosage du plomb fournit sensiblement les mêmes chiffres après lavages.

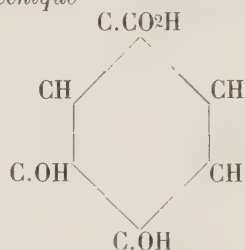
Le paraoxybenzoate semble donc stable. Les résultats précédents conduisent à la formule



indiquant une molécule de Pb O pour 1 oxydryle.

ACIDE PROTOCATÉCHIQUE

L'acide protocatéchique



précipite l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb.

Les précipités sont de plus en plus riches en plomb à mesure que la proportion de sel de plomb s'élève, jusqu'à une certaine limite, atteinte pour

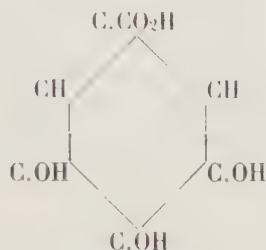
$$\text{Pb O} \quad 67,41 \text{ } \%$$

soit $[\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{OH})^2 \text{CO}_2]^2 \text{Pb}, 2 \text{Pb O}, \text{H}^2 \text{O}$
dans l'acétate neutre, et pour

$$\text{Pb O} \quad 69,97$$

soit $[\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{OH})^2 \text{CO}_2]^2 \text{Pb}, 2 \text{Pb O}$
dans l'acétate basique.

ACIDE GALLIQUE

L'acide gallique

agit comme l'acide protocatéchique.

Les précipités plombiques ont une composition variable. La limite obtenue pour un excès d'acétate neutre correspond à

$$\text{Pb O} \quad 70,37 \text{ } \%$$

soit $[\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{OH})^3 \text{CO}_2]^2 \text{Pb}, 3 \text{ Pb O}, \text{H}^2 \text{O}$ (70,27 %))

et pour un excès d'acétate basique

$$\text{Pb O} \quad 73,41 \text{ } \%$$

qui conduit à la formule



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'acide gallique, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore ou de l'acide arsénique, donne bien du tannin.

Le tannin déplace de l'acide acétique, de l'acide carbonique dans les acétates et les carbonates, de l'acide sulfurique dans les solutions de sulfate de cuivre : il forme donc avec les bases de véritables combinaisons.

Sans rien préjuger de la constitution complexe des précipités tanniques, qui peuvent être des composés définis ou des mélanges de composés définis — ce qu'il me semble bien difficile, pour ne pas dire impossible, de préciser actuellement — j'ai voulu mettre tout d'abord en évidence les varia-

tions continues, régulières, de la composition « brute » de ces tannates.

Ces variations expliquent les résultats discordants publiés sur la composition des tannates ; elles expliquent également les bizarreries des multiples procédés de dosages du tannin, tantôt concordants, tantôt discordants.

Les variations complexes des tannates de baryte, que j'ai pris pour types, se retrouvent dans tous les tannates examinés.

Ces variations ont une limite obtenue, pour tous les tannates, avec excès suffisant de base ou sel, quels que soient la température et le volume d'eau.

Les formules correspondant à ces limites sont :

Pour la baryte.	(C ¹⁴ H ⁹ O ⁹) ² Ba, 5 Ba O
le sous-acétate de plomb. (»)	² Pb, 5 Pb O
l'acétate de magnésie. . (»)	² Mg, 5 Mg O
l'acétate de mercure. . . (»)	² Hg, 5 Hg O
acétate basique d'alumine (»)	⁶ Al ² , 5 Al ² O ³
de fer. . . (»)	⁶ Fe ² , 5 Fe ² O ³

Elles sont :

Pour l'acétate de baryte. . . . (»)	² Ba 5 (Ba O H ² O)
chaux. (»)	² Ca 5 (Ca O, H ² O)
strontiane. (»)	² Sr 5 (Sr O, H ² O)
zinc. (»)	² Zn 5 (Zn O, H ² O)
plomb. (»)	² Pb 5 (Pb O, H ² O)
cuivre. (»)	² Cu 5 (Cu O, H ² O)

Il est à remarquer que les acétates de magnésie et de mercure donnent la même formule que les acétates basiques. La présence de sels basiques est possible dans les acétates employés ; magnésium et mercure donnent facilement, d'ailleurs, des composés basiques qui ont pu se produire par suite de réactions secondaires.

Ces formules offrent une analogie remarquable.

Tous ces tannates « limites » sont insolubles, ou presque insolubles. La solubilité devient sensible pour les précipités

de composition très rapprochée de la limite et croît avec la proportion de tannin. Dans une dissolution de tannin pur, tout le tannin n'est précipité que par un très grand excès de base ou d'acétate, d'autant plus élevé qu'on opère dans un plus grand volume d'eau.

Ceux de ces tannates qui peuvent fournir des produits de décomposition solubles dans les liquides réagissant sont décomposables par l'eau, l'alcool, l'acétone : l'eau décompose tous les tannates ; l'action de l'alcool ou de l'acétone s'arrête à une certaine limite, variable avec la température.

Il ne semble pas exister de limite de composition pour un excès de tannin, sauf pour les tannates de gélatine.

Les tannins de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine donnent exactement les mêmes chiffres dans toutes les expériences.

Recherchant ensuite si les composés métalliques, peu connus, des phénols et des acides phénols ne présenteraient pas des variations et des limites semblables, j'ai trouvé :

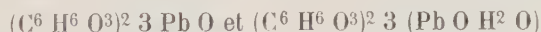
Pour le phénol ordinaire et l'acide salicylique, mêmes variations mais capacité de saturation plus grande pour l'oxyde de plomb, sans qu'il soit possible de fixer exactement les limites qui s'approchent de $C^6 H^6 O$, $2 Pb O$ et $(C^7 H^5 O^3)^2 Pb$, $2 Pb O$. Le paraoxybenzoate de plomb est stable $(C^7 H^5 O^3)^2 Pb$, $2 Pb O$. L'acide métaoxybenzoïque ne donne pas de précipité.

Mais, d'autre part, la pyrocatéchine donne



l'hydroquinone et la résorcine ne précipitent pas.

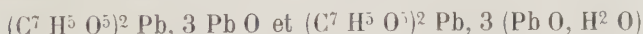
Le pyrogallol fournit :



l'acide protocatéchique :



l'acide gallique :



avec des variations rappelant exactement celles des tannates.

Ainsi les phénols et acides phénols précédents fixent une molécule de PbO pour deux oxhydryles phénoliques.

Comme conclusions :

1° D'une façon indiscutable, les tannins de la Galle de Chine et de la Galle d'Alep sont identiques. *La méthode indiquée est générale* et permettra d'identifier ou de différencier les divers tannins.

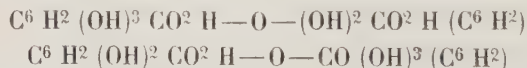
2° Au point de vue de la constitution du tannin :

La préparation du tannin par l'acide gallique et l'oxy-chlorure de phosphore montre que le tannin est un produit de déshydratation de l'acide gallique. D'autre part, la formation d'un poids sensible de tannin par l'acide gallique et une très faible quantité d'acide arsénique semblerait indiquer des réactions secondaires ; on ne peut expliquer l'action de l'acide arsénique qu'en admettant, par suite de ces réactions secondaires, l'éthérification, l'une par l'autre, de deux molécules d'acide gallique.

Le tannin est acide et phénol. Son caractère acide est mis en évidence par son action à froid sur les carbonates. Cette action est, il est vrai, nulle ou peu sensible pour les solutions étendues, mais si on projette un petit cristal de carbonate de soude dans une solution concentrée de tannin, à la température ordinaire, les bulles de gaz se dégagent nettement. Même expérience peut être faite avec les acides protocatéchique et gallique.

On n'observe aucun dégagement gazeux, dans ces conditions, avec le pyrogallol, la pyrocatéchine, le phénol ordinaire.

Schiff (1871), hésitait entre les deux formules de constitution



Dans la première le tannin serait acide bibasique et phénol tétratatomique ; dans la seconde, il serait acide monobasique et phénol pentatomique. L'existence d'un dérivé pentacétylé, vérifiée depuis par H. Trimble, indiquant la

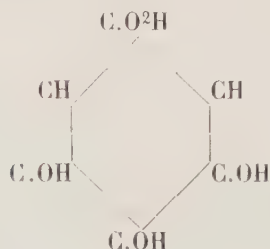
fonction pentaphénolique du tannin, lui fit adopter la deuxième formule.

C'est aussi celle qui permet de comprendre le changement brusque des propriétés des tannates de baryte, des tannates de plomb, qu'on observe au voisinage de la composition correspondant aux sels neutres

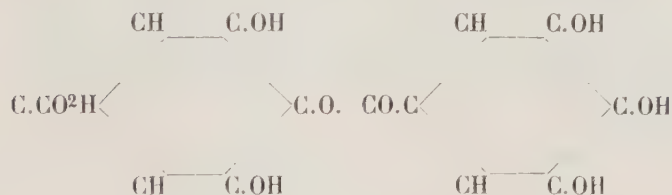


Les précipités contenant plus de baryte ou de plomb que ces sels neutres sont stables dans l'eau à 100°, tandis que ceux de richesse moindre sont décomposables. Il y a donc changement très net de constitution.

L'acide gallique ayant pour constitution

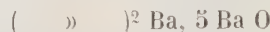
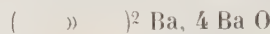
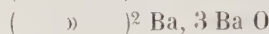
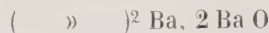
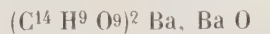


On serait conduit, pour le tannin, à la formule déjà proposée



3° En ce qui concerne la constitution des tannates, je ferai remarquer qu'on pourrait, à l'aide de la formule précédente, rendre compte de leurs variations de composition et de leur dissociation complexe, en admettant qu'à partir du sel neutre, les fonctions phénoliques puissent être en quelque sorte

saturées graduellement. On aurait, avec la baryte par exemple, les composés dissociables



La tension de dissociation varierait d'un composé à l'autre.

Les tannates précédemment obtenus seraient des mélanges de ces différents composés, jusqu'au précipité limite qui serait le composé défini $(C^{14} H^9 O_9)^2 Ba, 3 Ba O$.

Le tannin aurait, de plus, tendance à former des sels acides, dissociables par l'eau froide, mais *décomposables* et non dissociables par l'eau bouillante. Ainsi s'expliqueraient les variations de composition des précipités contenant moins de baryte que le sel neutre.

La dissociation, aussi bien des sels acides que des sels basiques, ne se fait pas uniquement en baryte et tannin, comme on l'a vu. Elle donnerait des sels plus riches en baryte que le sel neutre, de constitution inconnue et des sels acides. Ces sels acides ne pouvant se former à 100°, la stabilité des tannates basiques se comprend dans ces conditions.

Ces hypothèses sont plausibles.

Leur justification ne me semble possible que lorsqu'on aura précisé la constitution, le mécanisme de la dissociation, des composés analogues aux tannates, dont j'ai montré l'existence pour les phénols et les acides phénols moins complexes.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LA COMPOSITION DES GALLES D'ALEP & DE CHINE

HISTORIQUE

Galles d'Alep. — On a décrit un grand nombre de Galles tannifères du chêne. Lacaze Duthiers (1853), rapporte que Hammersmidt a trouvé plus de 50 espèces différentes de ces Galles. Guibourt (*Histoire naturelle des Drogues simples*, 1876), puis Heuzé (*Plantes industrielles*, 1893), en distinguent seulement onze variétés. Celle dite « Galle d'Alep » produite par la pique du *Cynips Gallæ tinctoriæ* sur le *Quercus lusitanica*, variété *infectoria*, est considérée comme la plus riche en tannin. C'est la plus commune ; c'était, au siècle dernier, la seule employée et c'est d'elle qu'il s'agit dans les premières recherches sur la « Noix de Galles ».

Læwe a montré l'identité des tannins de la variété dite « Knopperns » et de la Galle d'Alep, mais je ne sache pas que l'identité, probable, il est vrai, ait été établie pour les tannins des diverses Galles.

Bien que la noix de Galles soit très anciennement connue,

puisque'elle était un médicament d'usage courant au temps d'Hippocrate, il ne semble pas qu'on ait su autre chose sur sa composition, sinon qu'elle contient un principe noircissant les sels de fer, avant le travail des Académiciens de Dijon (1777), sur le principe astringent végétal. La conclusion de cet important mémoire était, en somme, que la noix de Galles renferme une forte proportion d'un principe *soluble dans tous les dissolvants, se combinant aussi bien aux acides qu'aux bases, présentant lui-même des propriétés acides* et tous les caractères attribués au « principe astringent », non isolé jusque-là.

De 1786, date de la découverte de l'acide gallique par Scheele, à 1798, année de la publication des travaux de Seguin, la plupart des chimistes identifient le principe astringent avec l'acide gallique et considèrent ce dernier comme le constituant principal de la noix de Galles. C'est dans le but de préparer l'acide gallique qu'ont été entrepris le travail sommaire de Dizé (1791), sur l'extrait éthéré et l'étude plus approfondie de Deyeux (1793), reproduction partielle d'expériences précédemment faites par les Académiciens de Dijon.

Les conclusions de Deyeux sont : « La noix de Galles est un composé de corps muqueux, d'une véritable matière extractive, d'une partie colorante verte, d'une espèce de résine, d'un acide connu sous le nom d'acide gallique et d'un tissu ligneux. Toutes ces substances, excepté la partie ligneuse, sont dans une sorte de combinaison d'où résulte un corps soluble dans l'eau et dans l'esprit de vin. »

Seguin (1798), affirme l'existence, dans la noix de Galles, d'un « principe tannant » distinct de l'acide gallique. Proust l'isole et en montre l'identité avec le principe astringent.

Dès lors, le tannin prend place comme constituant principal de la noix de Galles, bien que divers chimistes, dont Chevreul, auquel on doit une longue étude sur les produits de la distillation sèche des Galles (1810), se refusent à lui reconnaître les caractères d'un principe particulier et ne

voient dans la noix de Galles que des composés de l'acide gallique.

La première analyse quantitative de la Galle d'Alep est due à Davy (1803), elle indique

Analyse de la Galle d'Alep (Davy)

Acide tannique	26
Acide gallique	6,20
Gommes et tannins insolubles.	2,40
Sels de chaux et autres.	2,40
Ligneux.	63
	100,00

La richesse en tannin est très faible.

Cadet (1810), trouve 36 % de tannin en précipitant l'infusion aqueuse par un poids connu de gélatine et pesant le précipité. Cette méthode laisse une très forte erreur par défaut.

Les recherches de Braconnot (1818), conduisent logiquement à cette conclusion : que la noix de Galles renferme peu ou point d'acide gallique. Braconnot répète les expériences d'un pharmacien, Barruel, qui prépare l'acide gallique « pur » en précipitant l'infusion de Galle par le blanc d'œuf pour séparer le tannin. L'acide gallique s'obtient par évaporation du liquide filtré. Braconnot n'a pu retirer d'acide gallique par ce procédé. Il se borne à signaler l'insuccès de sa préparation, la préexistence de l'acide gallique dans la noix de Galles étant alors admise par tous les chimistes. C'est dans ce même travail que Braconnot annonce la découverte de l'acide ellagique et qu'il déclare avoir obtenu un peu d'alcool par distillation de l'infusion aqueuse fermentée.

Berzelius (1823), a trouvé que « l'extrait aqueux contenait une combinaison insoluble de tannin avec, peut-être, de l'acide pectique ».

Pelouze (1833), qui retire, par son procédé d'extraction, 35^{gr} à 40^{gr} de tannin pour 100^{gr} de noix de Galles, doute fort

de la préexistence de l'acide gallique qui lui semble bien plutôt produit par l'altération du tannin.

Leconnet (1833), obtient 60 % de tannin en substituant son procédé par macération et expression, à la méthode de déplacement par l'éther.

Les analyses les plus complètes qu'on ait tentées sont dues à Guibourt (1845), Robiquet (1834), pour la Galle d'Alep, et Bley (1853), pour la Galle de Bassorah.

On peut remarquer que l'acide lutéogallique, la chlorophylle, l'amidon, la gomme, etc., dans l'analyse de Guibourt, la pectine et l'acide pectique dans celle de Robiquet, l'amidon, etc., dans celle de Bley, ne peuvent être considérés comme définis autrement que par le procédé d'extraction, et non pas comme substances pures, bien caractérisées. Dans ces conditions, les renseignements fournis sur la nature des substances existant avec le tannin dans la noix de Galles, ont une valeur problématique.

Analyse de la Galle d'Alep (Guibourt, 1845)

Acide tannique.	65
Acide gallique	2
Acides ellagique et lutéogallique. . . .	2
Chlorophylle.	0,7
Extrait alcoolique brun.	2,5
Amidon.	2
Cellulose	10,5
Sucre, albumine	}
Sulfate de potassium	
Chlorure »	
Gallate »	
Gallate de calcium	
Oxalate »	
Phosphate »	}
Eau	
	11,5
	100,00

Analyse de la Galle d'Alep (Robiquet, 1851)

Tannin étherique.	54
Tannin alcoolique.	27
Pectine et acide pectique.	3,15
Extrait brun obtenu par l'eau tiède . .	2,50
Dépôt amylicé.	0,40
Extrait brun obtenu par l'eau bouillante.	1,70
Résidu ligneux.	9,50
Pertes.	1,75
	100,00

Analyse de la Galle de Bassorah (Bley, 1853)

Acide tannique.	26
Acide gallique	1,60
Huile grasse	0,60
Résine.	3,40
Matières extractives et sels.	2
Amidon	8,40
Ligneux.	46
Humidité	12
	100,00

Aucune de ces analyses ne signale le glucose.

Les autres analyses, que je vais citer, se rapportent seulement au tannin :

Büchner trouve que la Galle d'Alep cède

A l'éther aqueux	77	°/o
A l'éther alcoolique	80,40	°/o
A l'eau froide	86,50	°/o

Mohr (1847), dose 72 de tannin pour 100 de Galle d'Alep.

Monnier (1856), 55 à 55,9 °/o par le permanganate.

Fleck (1860), 58,71 et 5,9 d'acide gallique.

Löwe (1875), 45 °/o dans les Knopperns ou Galles du gland.

Ce tannin est identique à celui de la Galle d'Alep.

Watson Smith (1869), donne l'analyse suivante :

Analyse de la Galle d'Alep (Watson Smith, 1869)

Acide tannique.	61,65
Acide gallique	1,60
Ligneux.	15,68
Humidité	12,32
Matières colorantes et pertes.	8,75
	100,00

et pour une Galle anglaise :

Acide tannique.	26,71
Acide gallique	traces
Ligneux.	47,88
Humidité	30,61
Matières colorantes et pertes.	4,80
	100,000

Sacc (1871), retire, par la méthode de Pelouze, 43^{gr} de tannin de 100^{gr} noix de Galles.

En 1890, M. H. Trimble (*The Tannins*), analyse des Galles recueillies dans le voisinage de Philadelphie (Galles provenant de la pique de l'*Acraspis crinacei* sur le *Quercus alba*) et donne les chiffres suivants :

Tannin	17,89
Humidité	45,95
Cendres	0,60

Dans une autre Galle produite par la pique de certains diptères, M. Trimble a dosé

Tannin	9,34
Humidité	73,19
Cendres	0,46

et dans celle que l'*Holcopsis globulus* provoque sur le *Quercus palustris* :

Tannin	3,91
Humidité	58,73
Cendres	0,77

MM. Planchon et Collin (*Drogues végétales*, 1895), indiquent pour composition moyenne de la noix de Galles

60 à 70 % de tannin
de l'acide gallique
du sucre
de la résine

Récemment, M. F. Kock (1895), a trouvé dans une noix de Galles « de l'Europe centrale » :

Humidité	85,71
Matières ligneuses	11,39
Matières protéiques	traces
Cendres	0,2

Les cendres sont riches en acide phosphorique et sulfurique, en silice et potasse. La proportion de tannin et acide gallique varie de 2,5 à 4,5 % sur la Galle sèche suivant l'époque à laquelle on la recueille. Le glucose existerait dans la proportion de 3 à 21 % suivant la maturité. Enfin par l'éther ou la ligroïne, M. Kock retire une matière cireuse, la « Gallocérine » $C^{19}H^{34}O^2$ ou $C^{20}H^{36}O^2$ (?)

J'ai recherché dans quelques traités spéciaux les indications fournies par l'examen microscopique : Fluckiger et Handbury (*Drogues végétales*, trad. de Lanessan 1878), signalent le tannin, des cristaux d'oxalate de chaux et du sucre ; l'acide gallique existerait seulement dans les Galles en voie de formation.

M. Pennetier (*Matières organiques commerciales*, 1881), note, comme résultat de l'examen microscopique, la présence de tannin, granules d'amidon, granulations résineuses brunes pour la partie centrale de la Galle, et du tannin seulement pour la périphérie.

Galles de Chine. — La Galle de Chine produite par la piqure de l'Aphis chinensis sur le Rhus semialata est, en Europe, d'usage bien plus récent que la Galle d'Alep.

D'après M. H. Trimble (*The Tannins*, 1894), c'est en 1844 seulement que ces Galles furent reconnues comme ayant quelque valeur.

Elles avaient été signalées par Duhalde (1735), et analysées en 1817 par Brande qui déclare « que le tannin qu'elles renferment ressemble parfaitement à celui du Kino examiné par Davy ».

Brande obtenait :

Extrait aqueux	73
Le résidu épuisé par l'alcool a cédé	4
Résidu insoluble	21
	100

Leconnet (1835), en retire 66,66 % de tannin.

Bley (1850), trouve, pour 100 parties, 76 d'extrait éthéré, 8 d'humidité, des cendres alcalines riches en potassium et acide phosphorique.

L'éther alcoolisé enlève à la Galle de Chine, d'après Büchner, 74,35 % de substances solubles.

L'analyse la plus complète est due à Stein.

Analyse de la Galle de Chine (Stein, 1850)

Acide tannique.	69
Autres tannins.	4
Graisse saponifiable.	1
Amidon.	8
Ligneux	3
Matières inertes.	13
	100

Les cendres s'élèvent à 2 % et consistent en phosphates, silicates, carbonates et chlorures de potassium, magnésium, calcium et fer.

Hartwich (1872), a obtenu 72 de tannin pour 100. Une variété très voisine de la Galle de Chine est la Galle du Japon.

Elle fut pour la première fois distinguée de la Galle de Chine dans la notice de l'Exposition de 1878 (H. Trimble).

M. H. Trimble a analysé une variété américaine provenant du *Rhus Glabra* et se rapprochant de la Galle de Chine. Elle renfermait :

Humidité	12,93	p. 100
Tannin	61,70	»
Cendres	2,04	»

L'identité des tannins de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine, affirmée par Stenhouse, a été rejetée par M. A. Gautier (1879), qui considérait le premier comme acide digallique, le second étant un acide trigallique.

C'est dans le but d'identifier ou de différencier nettement ces deux tannins que mes essais précédemment exposés sur les tannates ont été faits parallèlement avec l'un et l'autre. Dans tous les cas, les précipités obtenus ont été trouvés de composition identique, donc : le tannin de la Galle de Chine est identique au tannin de la Galle d'Alep.

J'ai résumé autant que possible cette série de documents, que j'ai dû citer, ne pouvant en déduire une appréciation nette de la composition des Galles d'Alep et de Chine. L'acide gallique n'a jamais été trouvé qu'en faible proportion. Et par quelles méthodes ? Braconnot, Robiquet ne le signalent point.

Aucune analyse des deux Galles ne fait mention de glucose. Liebig, seul, en affirmait l'existence. Le seul indice de sa présence serait la très petite quantité d'alcool observée par Braconnot dans l'infusion de Galle « fermentée ». L'examen microscopique, d'après Fluckiger, aurait caractérisé le sucre ? Les travaux les plus récents n'en parlent point.

Sauf Berzélius, tous les auteurs semblent considérer le tannin comme existant à l'état libre dans la Galle d'Alep et dans la Galle de Chine.

ANALYSE DE LA GALLE D'ALEP ET DE LA GALLE DE CHINE

Ces recherches ont eu pour but l'extraction du tannin pur.

Après avoir établi sommairement, par les dosages de l'humidité, du tannin, du ligneux, des cendres et de l'azote, la composition brute des noix de Galles, j'ai examiné aussi complètement qu'il m'a été possible de le faire l'action des dissolvants usuels.

Le dosage de l'humidité a été fait par dessiccation à 100° de 2 grammes de noix de Galles, pulvérisées finement. On a déterminé les cendres par calcination de 2 grammes, l'azote par la chaux sodée, sur 5 grammes.

Pour le tannin, 1 gramme de Galles a été épuisé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donnât plus les réactions du tannin ; le liquide d'épuisement a été étendu au volume de 1 litre et le tannin dosé par le procédé que j'indique plus loin. J'ai appelé « ligneux » le résidu insoluble du traitement à l'eau bouillante.

Les résultats sont les suivants :

	Galles d'Alep	Galles de Chine
Humidité	12,07	12,22
Cendres	1,54	1,37
Azote	0,17	0,14
Tannin	58,52	57,47
Ligneux	19,20	22,20

La composition des noix de Galles peut être envisagée de la façon suivante, pour 100 grammes :

Humidité	12,05	12,22
Ligneux	19,20	22,20
Tannin	58,52	57,47
Non-Tannin	10,21	8,11
	100,00	100,00

Reste à déterminer la nature du « non-tannin ».

Les dissolvants dont j'ai examiné l'action peuvent être divisés en deux séries :

1^{re} série. — Les dissolvants des matières grasses : éther de pétrole, benzine, éther éthylique, sulfure de carbone, chlorure de carbone, chloroforme.

2^e série. — Les dissolvants du tannin : eau, alcool, alcool méthylique, acétone, éther acétique.

Les épuisements par ces liquides — sauf l'épuisement par l'eau — étaient effectués dans un petit appareil dont l'allonge, mobile, pouvait contenir environ cinq grammes de Galles pulvérisées. Cette allonge était séchée et tarée avec 5 grammes de Galles avant l'expérience. On pesait à nouveau l'allonge contenant les cinq grammes de Galles épuisées et sèches. La différence donnait le poids de substances enlevées. Comme contrôle, l'extrait était desséché et pesé dans un ballon taré,

1^{re} série de dissolvants. (Ether de pétrole, benzine, éther éthylique, sulfure de carbone, chlorure de carbone, chloroforme.)

Ces réactifs doivent être rigoureusement *anhydres*, sinon les chiffres indiqués plus bas peuvent varier notablement.

Une première remarque à faire, c'est que tous ces liquides, bien qu'ils ne dissolvent point le tannin pur et sec, comme je l'ai vérifié, enlèvent du tannin aux noix de Galles.

De plus l'épuisement se prolonge, traîne en longueur. Après plusieurs semaines on obtient encore des liquides contenant une quantité, très faible, il est vrai, de tannin.

Les résultats numériques sont les suivants, pour 100^{gr} de Galles brutes :

	Galles d'Alep	Galles de Chine
Extrait par l'éther de pétrole	1,77	1,56
» la benzine	1,25	1,37
» l'éther éthylique	4,06	3,56
» le sulfure de carbone	3,82	3,47
» le chlorure de carbone	1,30	1,42
» le chloroforme	3,97	3,54

Tous ces extraits contiennent :

1^o De la chlorophylle, abondante surtout dans les premiers liquides d'extraction.

2^o Du tannin qu'on peut caractériser dans l'extrait par le chlorure ferrique, ou bien, en évaporant à sec, reprenant par l'eau et précipitant par la gélatine.

3^o Une substance cireuse dans la Galle d'Alep, dont on reconnaît l'existence en plaçant quelques fragments de l'extrait préalablement desséché, sur du papier à filtre, à l'étuve (100°). Le papier s'imprègne de cette cire, en même temps que d'une quantité notable de chlorophylle. On lave le papier à l'alcool, puis on évapore ; l'extrait, coloré par de la chlorophylle, présente la consistance de la cire. La Galle de Chine ne semble pas renfermer de substance cireuse en aussi grande proportion.

La présence du tannin insoluble dans ces dissolvants est assez singulière ; on peut supposer le tannin soluble dans la solution de chlorophylle, mais cette interprétation ne se concilie guère avec cette remarque : que les premières fractions du liquide d'épuisement, contenant relativement beaucoup de chlorophylle, renferment peu de tannin et que ce tannin augmente à mesure que la chlorophylle diminue.

D'autre part, je n'ai jamais pu, par les liquides précédents, enlever toute la chlorophylle qui réapparaît, avec le tannin, dans les épuisements ultérieurs par la 2^e série de dissolvants : il resterait donc de la chlorophylle insoluble dans l'éther, la benzine, etc.

Pour interpréter ces faits, il suffirait d'admettre l'existence d'une combinaison de tannin et chlorophylle, analogue à la combinaison de tannin et gélatine. Les variations de solubilité et la dissociation de ce composé expliqueraient les singularités que je signale.

Recherche de l'acide gallique dans l'extrait éthéré

L'acide gallique est soluble dans l'éther. Si donc, comme la plupart des analyses l'indiquent, l'acide gallique libre

existe, à côté du tannin, dans la noix de Galles, cet acide se retrouvera dans l'extract éthéré.

Les réactions colorées proposées jusqu'à présent sont absolument insuffisantes pour caractériser l'acide gallique en présence du tannin. La plus nette serait celle de Young : une solution aqueuse d'acide gallique donne avec le cyanure de potassium une coloration rouge disparaissant assez rapidement pour faire place à une teinte jaune brunâtre. L'agitation fait réapparaître la coloration rouge. Dans les mêmes conditions le tannin donnerait un précipité jaune.

Ces réactions s'observent également (Brømer), pour les solutions alcooliques et éthérées. Je les ai vérifiées pour les solutions d'acide gallique dans l'éther acétique, l'alcool méthylique, l'acétone.

Si l'acide gallique donne nettement la coloration rouge, le tannin ne donne pas seulement un précipité jaune. La solution aqueuse de tannin donne un précipité, d'abord blanc, puis jaune, et le liquide surnageant rougit par agitation.

Les solutions dans l'éther acétique, l'acétone, l'alcool méthylique, additionnées de cyanure de potassium dissous dans l'alcool méthylique, donnent d'abord un précipité blanc, puis pour un certain excès de cyanure, ou bien encore par addition d'eau, la coloration rouge.

Une certaine quantité de tannin, reconnu pur (exempt d'acide gallique), par la méthode exposée plus loin, a été additionnée d'environ 10 % d'acide gallique. Ce mélange m'a donné, avec le cyanure, exactement les mêmes réactions que le tannin pur.

En somme, le tannin pur se comporte exactement comme un mélange de tannin et d'acide gallique. Le cyanure de potassium ne permet donc pas de caractériser l'acide gallique en présence du tannin.

Pour déceler de très petites quantités d'acide gallique en présence du tannin, j'ai employé le procédé suivant, qui m'a donné les meilleurs résultats :

Il est basé sur ces remarques, qu'une goutte de solution

d'acide gallique dans l'eau, l'alcool méthylique ou éthylique, l'acétone, l'éther acétique, l'éther, évaporée sur une lamelle de verre, présente au microscope des cristaux aiguillés très nets ; que, dans les mêmes conditions, le tannin laisse à l'évaporation une masse amorphe d'aspect résineux, qui se fendille par la dessiccation ; et enfin que des mélanges d'acide gallique et tannin en proportions croissantes donnent nettement des cristaux d'acide gallique tant que la proportion de tannin ne dépasse pas environ 70 % du mélange.

L'acide gallique étant soluble dans l'éther, le tannin pur étant insoluble, si l'éther est rigoureusement anhydre, ou peu soluble s'il contient seulement très peu d'eau, on pourra toujours, par l'action de l'éther, obtenir un extrait contenant au moins 30 % d'acide gallique.

Le procédé a été vérifié pour la recherche de l'acide gallique dans un mélange de 99 parties tannin pur et 1 acide gallique. Ce tannin desséché à l'étuve, a été traité par l'éther anhydre. L'évaporation de l'éther a donné, au microscope, les cristaux d'acide gallique. La sensibilité du procédé est plus grande encore ; on peut caractériser l'acide gallique dans des mélanges contenant une proportion plus faible, que je n'ai pas déterminée, d'acide gallique.

Les extraits éthérés de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine ne fournissent pas, au microscope, les cristaux d'acide gallique.

Ces mêmes extraits étant traités par l'eau, puis cette eau évaporée dans le vide et le résidu traité par l'éther anhydre, on n'a pas encore obtenu de cristaux.

Les noix de Galles d'Alep et de Chine ne contenaient donc point d'acide gallique libre.

2^e série de dissolvants. (Eau, alcool, acétone, éther acétique, alcool méthylique.)

Sur le résidu de l'une quelconque des opérations précédentes on a fait agir l'un de ces liquides.

Il serait peu intéressant de rappeler en détail ces nombreux

essais ; tous présentent assez d'analogies pour que les caractères qui suivent s'appliquent à toutes les opérations.

Je signalerai cependant les particularités suivantes : l'eau bouillante est le seul liquide qui m'ait laissé un résidu privé de tannin. L'eau froide et tous les autres liquides ne m'ont jamais donné le même résultat : même après deux mois d'extraction (sur 5^{gr}) les liquides d'épuisement me donnaient encore la réaction du tannin.

Comme on l'a vu plus haut, l'eau à 100° laisse un résidu ligneux qui est de :

19,20 ‰ pour la Galle d'Alep
22,20 ‰ pour la Galle de Chine

La Galle d'Alep employée contenant 12,07 d'humidité, il reste $100 - (19,20 + 12,07) = 68,73$, pour poids de l'extrait par l'eau bouillante, chiffre sensiblement concordant avec celui obtenu par pesée directe de cet extrait.

La Galle de Chine donnerait :

$100 - (22,20 + 12,22) = 65,58$

Tous les autres liquides m'ont donné, comme extrait total, jusqu'à 65 ‰ pour la Galle d'Alep, 63 ‰ pour la Galle de Chine ; mais l'épuisement n'était pas terminé. On peut dire, en somme, qu'ils tendent à enlever le même poids de substances que l'eau à 100°. L'eau froide et surtout l'eau à 100° donnent un liquide très coloré, par suite d'une oxydation à l'air.

Par refroidissement, l'une et l'autre solutions m'ont donné un dépôt visqueux, caractérisé comme tannate par l'action de l'alcool, de l'alcool étheré, etc., dépôt qui prend à la suite de ces traitements le même aspect, qui possède les mêmes caractères que le dépôt obtenu par action du froid sur les autres infusions.

Pour toutes ces opérations :

1° Les extraits obtenus *ne sont pas du tannin pur*. On le constate en traitant chacun des extraits, desséchés dans le vide, successivement par de petites quantités d'un liquide quelconque, l'eau froide par exemple.

Même les extraits obtenus par l'eau fournissent un résidu insoluble, et ce résidu contient encore du tannin.

2° Si on fractionne l'extraction, en mettant à part, par exemple, le produit de l'épuisement pendant les deux premières heures du traitement, puis le liquide recueilli pendant les deux heures suivantes, et ainsi de suite, on observe :

Que le premier fractionnement donne, par évaporation dans le vide, un extrait représentant 35 à 40 % du poids de la noix de Galles (Galles d'Alep et de Chine), et qui est du tannin assez pur, à *peu près* soluble dans l'eau froide.

Que le deuxième fractionnement donne seulement 8 à 10 % d'un extrait moins pur, donnant un résidu plus abondant dans l'eau froide, noircissant plus rapidement que le précédent à 100°.

Le troisième fractionnement correspond seulement à 2 centièmes (pour 100^{gr} noix de Galles) d'un extrait plus impur, plus altérable à l'air.

Et ainsi de suite, sans que j'aie pu, après deux mois, parvenir à l'extraction totale, sauf pour l'eau à 100°.

Les mêmes traitements fractionnés appliqués à un tannate acide quelconque : tannate de baryte, plomb, gélatine, etc., donneraient lieu à des remarques identiques.

3° Les extraits fournis par le traitement primitif (sans fractionnements), desséchés dans le vide, et se présentant sous forme de masses friables, d'un jaune clair (sauf pour l'eau qui les donne plus foncés), légèrement verdâtres, ce qui indiquerait que le premier traitement à l'éther, etc., n'a pas enlevé toute la chlorophylle, sont traités par de petites quantités successives d'un des liquides précédents (dissolution fractionnée). J'ai même essayé des mélanges : mélanges d'un dissolvant du tannin tels que : acétone, alcool, éther acétique, avec des proportions variables d'un liquide qui ne le dissolvait point, comme la benzine, le toluène, l'éther, le chlorure de carbone, le chloroforme, le chloral.

Dans *tous les cas*, mêmes observations que pour les noix de Galles, mêmes caractères pour les extraits successifs.

Toutes ces opérations laissent des résidus qui présentent même aspect, mêmes propriétés quand on les traite par différents dissolvants : C'est une masse tantôt visqueuse, tantôt floconneuse, assez dense, gris-jaunâtre, cédant du tannin au lavage, se dissolvant dans l'eau bouillante en donnant par refroidissement un dépôt visqueux.

En résumé, ces extraits ne sont pas du tannin pur. Ce ne sont pas non plus des mélanges de tannin pur avec une autre substance. Il serait en effet bien invraisemblable que, sur le nombre des liquides précédents, il ne s'en rencontrât pas un qui eût la propriété de dissoudre le tannin sans dissoudre les substances étrangères. D'autre part, il y a analogies frappantes entre l'action de ces divers réactifs sur les extraits et leur action sur un tannate acide quelconque, plus particulièrement sur le composé, non étudié, que forme le tannin avec la dextrine.

Conclusions : le tannin n'existe pas à l'état libre dans les noix de Galles d'Alep et de Chine mais bien à l'état de tannates.

Recherches des substances combinées au tannin

Un quelconque des résidus obtenus par épuisement fractionné des extraits précédents, ou bien encore le dépôt que produit l'action du froid sur l'infusion aqueuse des noix de Galles, traité par différents acétates métalliques (plomb, zinc, cuivre), m'a fourni un précipité complexe; le traitement par H^2S du précipité plombique par exemple, remet le tannate en liberté. Il m'a été impossible d'isoler la substance combinée au tannin, en cherchant à précipiter ce dernier par un réactif approprié.

On peut cependant obtenir diverses indications sur sa composition :

Ce n'est pas une substance azotée. Le tannate, séché, ne donne pas d'ammoniaque avec la chaux sodée. Les noix de Galles brutes ne contiennent d'ailleurs respectivement que 0,17 et 0,14 d'azote %.

Ce n'est pas non plus une substance voisine du glucose, de l'amidon ou de la dextrine : l'infusion aqueuse de la noix de Galles n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Le résultat est aussi négatif si l'on examine au polarimètre le liquide obtenu en faisant bouillir, pendant une heure, la solution de tannate, additionnée d'environ 2 % d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

La propriété de noircir rapidement au contact de l'air, surtout en présence de l'eau et à 100°, la rapprocherait des substances mal définies connues sous le nom de matières pectiques.

Certaines différences d'aspect me font croire que cette substance, combinée au tannin, n'est pas identique dans la Galle d'Alep et dans la Galle de Chine. Toutes réserves doivent être faites sur ce point.

CONCLUSIONS

L'acide gallique n'existe à l'état libre ni dans la Galle d'Alep, ni dans la Galle de Chine.

Le glucose ne s'y trouve point en quantité appréciable.

Le tannin n'est pas contenu à l'état libre dans les Galles, mais bien à l'état de combinaison avec une substance qui semble voisine des matières pectiques. Dans l'écorce de chêne, la gomme Kino et les pépins de raisins, seuls produits examinés jusqu'ici, les tannins existent aussi à l'état de tannates.

Je n'ai pu, jusqu'à présent, isoler la substance combinée au tannin. En traitant l'infusion aqueuse de noix de Galles par diverses solutions métalliques, on précipite, non le tannin seul, mais un composé complexe qui contient le tannin et la matière pectique.

PRÉPARATION DU TANNIN

HISTORIQUE

Je résume ici les diverses méthodes proposées, depuis 1777, pour la préparation du tannin.

Les Académiciens de Dijon préparaient le principe astringent en épuisant les noix de Galles par l'eau, l'alcool ou l'éther (éther impur contenant de l'eau ou de l'alcool). Encore aujourd'hui bon nombre de tannins commerciaux ne sont pas autrement préparés et ne sont, en somme, que des extraits aqueux, alcooliques ou éthérés.

Avec le travail de Proust sur le principe tannant (1798) commence une période qui va jusqu'à Pelouze (1833), pendant laquelle nombre de chimistes tenteront d'isoler le tannin, de l'infusion aqueuse de noix de Galle, à l'état de tannate métallique insoluble, qu'ils décomposeront ensuite par des réactifs appropriés.

Aucun de ces procédés n'a fourni de résultats convenables, comme les auteurs le reconnaissent eux-mêmes. Aucun ne pouvait en fournir : on précipite non pas le tannin pur, mais un composé métallique complexe du tannate contenu dans la noix de Galles, tannate remis en liberté dans la deuxième phase de la préparation.

Le premier procédé, celui de Proust (1798), est basé sur l'emploi de l'oxymuriate d'étain. On décompose le tannate d'étain par l'acide sulfurique. Le tannin obtenu est noir, résineux.

En 1800, Proust fait connaître deux autres méthodes « qu'il croit préférables ». La première consiste à précipiter l'infusion aqueuse de noix de Galles par le carbonate de potasse ; ce précipité, d'après Proust, serait formé de tannin pur, ce qui est inexact. On lave rapidement à l'eau froide et on dessèche. Dans la seconde, Proust utilise la précipitation du tannin par l'acide sulfurique, indiquée pour la première fois, croit-il, par Dizé et, en réalité, signalée déjà par les Académiciens de Dijon.

Enfin en 1802, Proust confesse que ces trois méthodes sont insuffisantes ; il en rejette la cause sur l'altération du produit, déterminée « par quelque affinité dont il ne s'est point encore rendu compte. »

Mérat-Guillot (1802) précipite par l'eau de chaux et lave le précipité avec de l'acide chlorhydrique ou nitrique étendu. Il obtient ainsi quelque chose de noir qu'il appelle du « tannin pur ».

Trommsdorf (1805) n'obtient pas de meilleurs résultats par un procédé plus compliqué.

Bouillon-Lagrange (1805), précipite par le carbonate d'ammoniaque et lave à l'alcool.

Chaptal (1807) propose les méthodes de Proust en signalant qu'on peut tout aussi bien extraire le tannin par l'alcool ou l'éther.

Berzélius, à dater de 1814, publie d'importants travaux sur le tannin. Il préconise les procédés suivants sans qu'aucun d'eux ait pu lui donner le tannin pur :

(a) Dans l'infusion froide et filtrée de noix de Galles on verse de l'ammoniaque, puis du chlorure de baryum. Le précipité de tannate de baryte est traité par l'acide acétique et la solution acétique additionnée de sous-acétate de plomb. Ce précipité délayé dans l'eau est décomposé par l'acide sulfhydrique.

(b) Infusion chaude et concentrée de noix de Galles, filtrée à travers un linge grossier. La liqueur est trouble et ne peut être clarifiée par la filtration ; on ajoute un peu d'acide sul-

furique et on filtre. Le liquide clair est additionné de carbonate de potasse et le précipité lavé à l'eau aussi froide que possible, redissous dans l'acide acétique et traité comme dans (a).

(c) Infusion chaude et concentrée, clarifiée comme précédemment. Dans le liquide clair, on verse de l'acide sulfurique ; les premières portions du précipité sont rejetées, elles présentent l'aspect d'une masse résineuse. La seconde portion est sous forme de flocons blancs ; on filtre, on exprime entre des doubles de papier brouillard et on lave avec de l'acide sulfurique « au même degré de concentration que la liqueur ». Le précipité est ensuite dissous dans l'eau froide, additionné de carbonate de plomb en poudre fine et le liquide filtré évaporé dans le vide.

On peut aussi préparer le tannin, dit Berzélius, en précipitant l'infusion de Galles, par l'acétate de cuivre ou le tartrate antimonico potassique, lavant et décomposant par l'acide sulfhydrique.

La précipitation immédiate par les sels de plomb « donne des résultats incertains en ce que beaucoup d'autres corps qu'on peut supposer présents sont précipités en même temps que le tannin ».

Avec le mémoire de Pelouze (1833), commence une seconde période, qui est la période actuelle.

Les méthodes par précipitation n'ont donné que des insuccès ; elles sont d'ailleurs peu pratiques et ne conviennent pas à une extraction industrielle.

L'éther impur avait déjà été employé par les Académiciens de Dijon (1777), Dizé (1791), Deyeux (1793), puis Laubert (1818), qui remarque dans l'extract : « de l'acide gallique en petite quantité, beaucoup de tannin ou matière analogue, un peu de matière verte, de matière colorante et d'extractif. »

La méthode de Pelouze est trop connue pour que j'aie à la décrire. L'originalité de ce procédé consiste en ce que Pelouze a remarqué qu'après un repos de quelques heures, à la température ordinaire, l'infusion sirupeuse obtenue avec

l'éther aqueux se séparait en deux couches, parfois en trois.

La constitution de la couche la moins colorée — la couche inférieure, d'après Pelouze — a préoccupé bien des chimistes.

Pour Pelouze, c'était du tannin pur, dissous par l'éther, précipité par l'eau. Or, l'éther pur ne dissout pas le tannin.

Dominé (1844), sans donner la théorie du procédé Pelouze, reconnaît la nécessité de l'eau, et non de l'alcool, comme le croyait Guibourt, pour la formation de cette couche.

Pour Berzélius (1844), le tannin sirupeux est une combinaison de tannin et d'éther anhydre.

Robiquet (1852), déclare que le liquide sirupeux, peu coloré, est une « juxtaposition » d'eau, tannin, éther, en proportions variables. Ce n'est pas, dit-il en 1853, un éther tannique, puisqu'un froid de -30° en sépare l'éther.

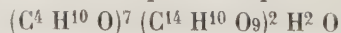
Strecker (1854), décrit nettement la formation des trois couches.

D'après Luboldt (1860), la couche inférieure est une solution d'éther dans l'acide tannique hydraté, la couche intermédiaire une solution d'acide tannique hydraté dans l'eau chargée d'éther, la couche supérieure constitue une solution d'acide tannique hydraté dans l'éther aqueux, solution renfermant en outre des matières grasses et résineuses, de l'acide gallique et de l'acide ellagique.

M. Sisley (1893) voit dans le tannin liquide de Pelouze une combinaison de tannin, eau et éther, à laquelle il attribue pour composition sensiblement constante :

Tannin	49
Eau	13
Ether	38
	100

ce qui pourrait, dit-il, se représenter par :



En somme, les divers chimistes se bornent à constater dans cette couche inférieure la présence de l'eau, de l'éther, du tannin, sans pouvoir expliquer le rôle de chacun d'eux.

En présence de cette incertitude, la plupart des traités classiques signalent : la couche inférieure comme une solution de tannin pur, la couche moyenne comme une solution de tannin coloré ; enfin la couche supérieure serait de l'éther avec un peu de tannin et d'eau.

En réalité, cette couche peu colorée n'est pas du tannin pur, puisqu'elle laisse toujours un résidu de tannate à la dissolution fractionnée. Son aspect sirupeux est vraisemblablement dû, comme cela se passe pour le phénol ordinaire et certains phénates, à une combinaison avec l'eau. Je signale plus loin que, en l'absence de l'eau, ce précipité de tannate est floconneux, sec et non sirupeux. Enfin, la difficulté qu'on a d'en chasser l'éther, ou l'éther acétique, ou l'alcool, fait croire à des combinaisons, de nature inexpliquée, que formerait le tannin avec ces substances.

Pour revenir maintenant à la préparation du tannin, je rappellerai que le mode opératoire du procédé Pelouze a été modifié, en vue de le rendre industriel, par Leconnet (1836) ; on fait macérer la poudre de Galles avec de l'éther aqueux en quantité suffisante pour faire une pâte, puis on exprime dans des sacs en toile.

Dominé (1845), recommande d'exposer les Galles pendant quatre jours dans une cave humide avant le traitement par l'éther ; c'est, en somme, un traitement par l'eau précédant le traitement à l'éther.

A l'éther aqueux, on a substitué des mélanges d'éther, eau, alcool, dans les proportions les plus diverses.

Les *Rapports* de Hofman (1877) signalent la préparation industrielle suivante comme la plus employée :

« On épuise à plusieurs reprises la poudre de noix de Galles (8 parties), au moyen d'un mélange de 3 parties alcool et de 12 d'éther ; on ajoute 12 parties d'eau à l'extract, on distille l'alcool et l'éther et on évapore la solution aqueuse filtrée. On purifie la solution en la faisant redissoudre dans l'eau et en la traitant par le charbon animal. »

Les traités classiques indiquent, pour l'épuisement, des

mélanges d'alcool et d'éther qui vont depuis 90 parties d'éther et 10 d'alcool jusqu'à 90 parties d'alcool et 10 d'éther. Parfois on ajoute de l'eau.

Ce que j'ai dit plus haut de l'action des liquides précédents sur les Galles montre que ces divers traitements ne peuvent fournir le tannin pur.

On trouve dans le commerce :

- 1° les tannins dits à l'eau ;
- 2° les tannins à l'alcool ;
- 3° les tannins à l'éther.

Les tannins à l'eau et à l'alcool sont des extraits débarrassés d'une bonne partie de la « pectine » par l'action du froid. Pour l'extraction des tannins à l'alcool, on n'emploie guère que l'alcool à 50 %, afin d'éviter la dissolution d'une trop forte quantité de chlorophylle ou cire. On emploie aussi l'esprit de bois. Ces tannins, que l'évaporation dans le vide laisse en masse assez colorée, se trouvent le plus souvent dans le commerce sous forme d'une poudre d'un blanc-grisâtre, qu'on obtient en passant l'extrait sec brut entre des meules de porcelaine. On rend ainsi la coloration moins apparente.

Les tannins à l'éther sont en masse légère, brillante ; on les dit parfois « tannins cristallisés » bien qu'ils n'aient rien de cristallin que leur aspect brillant.

Ils sont préparés par le procédé Pelouze, modifié quant à la nature du dissolvant, qui comprend alcool, éther, eau, en proportions variables. La couche sirupeuse peu colorée est lavée à l'éther, évaporée dans le vide.

On a ainsi des tannins plus ou moins blancs, plus ou moins solubles dans l'eau, suivant les « tours de mains » de chaque fabricant, tours de mains ayant pour but d'arriver à un tannate aussi acide que possible, privé de chlorophylle et de cire. Les tannins dits aiguillés se préparent par un artifice de fabrication indiqué dans le brevet allemand du 10 décembre 1877.

Aucun de ces tannins du commerce n'est pur.

Purification des tannins du commerce

Löwe (1873), a purifié le gallotannin à l'éther, du commerce :

- 1^o par dialyse ;
- 2^o par lavage à l'éther ;
- 3^o par précipitation au moyen du sel marin et traitement par l'éther acétique.

Les résultats analytiques fournis par les tannins ainsi obtenus sont assez concordants.

J'ai employé ces différents procédés de purification : la dialyse n'est pas plus avantageuse que la dissolution fractionnée.

Le lavage à l'éther anhydre enlève de la chlorophylle et de la cire, combinées au tannin, sans enlever ces substances en totalité.

Enfin, le troisième procédé fournit un tannin contenant une petite quantité de chlorure de sodium.

M. H. Trimble (*The Tannins*, 1894), pour la purification des tannins du commerce, recommande les procédés suivants :

1^o Lavages à l'éther de pétrole. Par ce procédé on n'enlève jamais la totalité de la chlorophylle et de la cire.

2^o Le troisième procédé indiqué par Löwe.

3^o On traite une solution aqueuse de tannin contenant 10^{gr} tannin pour 200^{cc} d'eau par une quantité d'acétate de plomb suffisante pour obtenir un précipité floconneux, qu'on lave et qu'on décompose par l'éther acétique. Ce procédé est basé, comme celui que j'indique plus loin, sur la dissociation des tannates acides.

En suivant exactement les indications que donne M. Trimble (*The Tannins*, tome I, p. 85 et 86), on obtient un tannate de plomb contenant très peu de plomb. Ce tannate est dissocié par l'éther acétique, qui enlève beaucoup de tannin et très peu de plomb. Le tannin obtenu contient un peu de plomb et

conserve l'odeur de l'éther acétique, malgré une évaporation prolongée dans le vide.

4° Enfin, M. Trimble recommande de dissoudre dans l'eau, traiter par l'éther et évaporer la couche la moins colorée. Le tannin que fournit cette couche est traité de la même façon.

Le produit de cette préparation est blanc. Il a pour composition

H	3,32
C	32,10
O	44,38
	100,00

En chauffant à 139° avec l'anhydride acétique, M. Trimble a préparé le dérivé pentacétique signalé par Schiff.

C'est, comme on voit, la purification indiquée par Pelouze, répétée un certain nombre de fois, en perdant, bien entendu, une notable proportion de tannin à chaque opération. Ce procédé, qui permet d'enlever presque complètement les matières colorantes, la chlorophylle, la cire, ne donne jamais qu'un « tannate pectique ».

THÉORIE DU PROCÉDÉ PELOUZE

Le traitement des noix de Galles à l'éther aqueux (procédé Pelouze), ou bien encore le traitement à l'eau, suivi d'une addition d'éther à l'infusion ainsi obtenue, ne donne pas du tannin pur, même après de nombreux lavages à l'éther. On s'en assure, par dissolution fractionnée, comme je l'ai indiqué pour les divers extraits de noix de Galles.

Ainsi qu'on l'a vu, les opinions les plus diverses ont été émises sur la constitution de la couche limpide et peu colorée obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés.

Cette couche est un précipité du tannate contenu dans la noix de Galles, combiné à l'eau et peut-être aussi à l'éther, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes :

Action de l'éther sur l'infusion aqueuse de noix de Galles

En ajoutant à des noix de Galles concassées, placées dans une allonge, assez d'eau froide pour les recouvrir, on peut retirer, après quelques heures, un liquide coloré marquant 12 à 14 degrés Baumé. Si l'on agite ce liquide avec au moins 1/3 de son volume d'éther, on obtient bien les trois couches signalées par Pelouze : couche inférieure peu colorée, couche intermédiaire brune, couche supérieure formée d'éther coloré contenant un peu de tannin.

Au lieu de traiter ainsi l'infusion aqueuse, j'ai d'abord concentré cette infusion dans le vide jusqu'à ce que la densité atteignit 22 à 25 degrés Baumé. A cette concentration elle est sirupeuse et très limpide.

Une quantité suffisante de cette solution est versée dans un flacon ou une éprouvette, jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne à peu près la moitié de la hauteur du flacon ou de l'éprouvette.

On ajoute quelques centimètres cubes d'éther, en agitant vivement, puis on observe le liquide après quelques minutes de repos. On renouvelle l'addition d'éther, on agite et ainsi de suite, en observant toujours les modifications d'aspect du liquide après chaque addition.

Les premières portions d'éther se dissolvent sans provoquer aucun trouble. A partir d'une certaine dose d'éther, un précipité blanc jaunâtre se forme. Ce précipité se sépare nettement du liquide coloré limpide et se réunit à la partie supérieure du liquide.

Le volume du précipité croît avec le volume d'éther ajouté, jusqu'à une certaine limite d'éther, limite à partir de laquelle son volume est constant, quel que soit l'excès d'éther ajouté.

A ce moment, le liquide renferme trois couches bien distinctes :

	
3	éther un peu coloré.
2	précipité jaunâtre.
1	très colorée.

Ajoutons maintenant de l'eau, graduellement, en opérant comme on l'a fait pour les additions d'éther : on voit la couche intermédiaire se fluidifier, s'éclaircir peu à peu, prendre, en somme, graduellement, l'aspect du « tannin liquide » de Pelouze.

Pour une certaine addition d'eau, la densité de cette couche devient supérieure à celle de la couche 1 et, en inclinant légèrement le flacon, on détermine l'inversion : la couche peu colorée devient la couche inférieure ; c'est la disposition indiquée par Pelouze.

En continuant l'addition d'eau, la couche d'éther 3 diminue lentement ; à un certain instant on n'a plus que deux couches, puis un excès d'eau fait disparaître la couche inférieure qui se dissout et donne un liquide homogène.

On peut répéter cette expérience en substituant à l'infusion aqueuse, les infusions obtenues avec l'alcool, l'acétone, l'éther acétique. On peut remplacer l'éther par la benzine, le toluène, l'éther de pétrole, le chloroforme, ou tout autre liquide non dissolvant du tannin.

Dans tous les cas, le précipité est un *tannate* qu'il est facile de caractériser par l'action des dissolvants.

Si l'on épuise les Galles bien desséchées par de l'éther acétique rigoureusement anhydre et qu'on ajoute à cette infusion de la benzine, privée également de toute trace d'humidité, le précipité de tannate est en flocons d'une blancheur de neige. On peut recueillir ce précipité par filtration, le sécher à l'étuve ; il ne jaunit pas à 100°, du moins après quelques heures, et conserve toujours l'odeur de l'éther acétique. En renouvelant cette expérience avec des réactifs contenant quelques traces d'humidité ou bien, en ajoutant un peu d'eau, il ne se produit pas des flocons blancs, mais une couche limpide, sirupeuse.

L'action de l'eau est manifeste dans cette expérience, plus nettement encore que dans la précipitation de l'infusion aqueuse par l'éther.

En résumé, quand on ajoute à une infusion de Galles

d'Alep ou de Chine (infusion obtenue par l'eau, l'alcool, l'acétone, l'éther acétique, l'alcool méthylique), un volume suffisant d'éther, de benzine, d'éther de pétrole, de chloroforme, on obtient un précipité. Ce précipité présente, à la dissolution fractionnée, les caractères d'un tannate. Il devient limpide, sirupeux en présence d'une quantité suffisante d'eau. Cette propriété rappelle la propriété du phénol ordinaire, solide et cristallisé, donnant avec l'eau une masse sirupeuse.

Enfin ce précipité retient énergiquement les dernières traces d'eau, alcool, éther, etc., au point que je n'ai jamais pu, avec l'éther acétique, obtenir un résidu privé de l'odeur de l'éther acétique.

Il est vraisemblable qu'il se forme une combinaison complexe (de composition variable), entre le tannate contenu dans la noix de Galles et les liquides employés.

PRÉPARATION DU TANNIN

Les procédés primitifs qui consistent à précipiter le tannin sous forme de tannate métallique dans l'infusion aqueuse de noix de Galles, puis à décomposer ce précipité par un réactif convenable, ne peuvent donner le tannin pur. En effet, les précipités entraînent toujours la matière pectique à l'état de composé complexe ; le réactif employé pour séparer le métal remet le tannate pectique en liberté. On retrouve donc, après une série de traitements, un tannin, aussi impur que le tannin retiré par simple évaporation de l'infusion primitive, plus impur même dans certains cas. Le tannin obtenu est en général très coloré par suite de l'altération qu'éprouve la matière pectique en présence de l'air et de l'eau.

La méthode de Pelouze et toutes les méthodes d'extraction usitées aujourd'hui, sont donc tout aussi avantageuses ; de plus, elles sont industriellement pratiques, mais elles ne fournissent jamais qu'un tannate, plus ou moins chargé de chlorophylle, de matières pectiques et de leurs produits

d'oxydation suivant le hasard des tours de main de chaque fabricant.

Pour préparer un tannin non pas rigoureusement pur, mais aussi pur qu'on le voudra, je me suis appuyé sur les propriétés des tannates acides exposées à propos du tannate de baryte : *quand on traite un de ces tannates par un volume de liquide insuffisant pour le dissoudre totalement, le rapport $\frac{\text{base}}{\text{Tannin}}$ dans la solution est toujours plus faible que dans le résidu.* Par des traitements successifs on obtient évidemment des produits de pureté croissante.

Les noix de Galles d'Alep ou de Chine, pulvérisées, sont placées dans une allonge de verre et traitées par l'éther à 65° du commerce afin d'enlever la plus grande partie de la chlorophylle et des matières cireuses. On laisse l'éther en contact avec la noix de Galles pendant quelques heures, puis on décante. Une nouvelle quantité d'éther est ajoutée et ainsi de suite jusqu'à ce que l'éther s'écoule incolore. 1 kilog de noix de Galles exige de 3 à 4 litres d'éther.

Le résidu est soumis alors à l'action d'un dissolvant quelconque du tannin : alcool, acétone, alcool méthylique, eau, éther acétique.

L'éther acétique donne toujours un extrait retenant, malgré une dessiccation prolongée, des traces d'éther acétique. Avec l'eau, des matières colorées se forment. Les trois premiers dissolvants sont préférables.

En se bornant aux premiers liquides d'extraction (contenant environ 60 % du tannin total), on a par évaporation dans le vide, un « tannin » assez pur — qui est, en réalité, un tannate acide — masse légèrement jaunâtre, légère, qui ne laisse qu'un faible résidu quand on la traite par dissolution fractionnée, mais qui donne toujours une solution opalescente. Cette opalescence disparaît quand on ajoute à la solution aqueuse un peu d'alcool ou d'acétone.

Cette opalescence est due à la présence de chlorophylle et cire (combinées au tannin), et pour les séparer, j'ai dû redissoudre dans l'eau et traiter par l'éther. Il se forme deux

ou trois couches comme dans le procédé Pelouze : la couche inférieure est le tannate en dissolution dans l'eau étherée. La couche supérieure contient la chlorophylle et la cire avec du tannin, comme on peut s'en assurer par évaporation. On lave la couche sirupeuse deux ou trois fois avec de l'éther et on évapore dans le vide.

Le résidu est en masse boursoufflée, légère, très faiblement jaunâtre, et comparable aux tannins à l'éther du commerce.

C'est un tannate. Pour en retirer un tannin aussi pur que possible on le traite, à des reprises répétées, par de petites quantités d'éther contenant un peu d'alcool, ou bien encore par un mélange d'acétone et benzine. Tous ces liquides provenant des traitements successifs sont réunis, l'éther est distillé, et le résidu évaporé dans le vide laisse une masse légère, brillante, à peine colorée, qui est du tannin donnant, par transformation en acide gallique, comme il est dit plus loin, 98 pour 100 de la quantité théorique.

On n'obtiendrait nullement le même résultat en traitant la masse sirupeuse par les mélanges d'alcool et d'éther. Le tannin obtenu serait à peine moins impur que celui laissé par évaporation de ce liquide sirupeux. Il serait également défectueux de traiter en une seule fois, par un volume relativement considérable du mélange d'alcool et éther, au lieu d'opérer par traitements successifs.

Le poids de tannin, enlevé par un volume déterminé d'éther alcoolisé, diminue graduellement. A un certain moment l'extraction n'est plus avantageuse : le résidu est une masse sirupeuse, se colorant à l'air, dont le poids, variable évidemment avec la pureté du tannin brut employé, peut être évalué à 50 % environ du poids de ce tannin.

On peut continuer le traitement avec de l'éther contenant un peu plus d'alcool, et retirer de ce résidu une nouvelle quantité de tannin moins pur que le produit des premières extractions.

Le résidu est un tannate *pectique*.

Propriétés du tannin obtenu par le procédé précédent

Le tannin ainsi obtenu est blanc ; il absorbe facilement l'humidité de l'air, se dissout dans l'eau avec une extrême facilité en donnant une solution rigoureusement limpide, qui semble incolore lorsqu'elle est un peu étendue, et qui présente une faible coloration jaune clair lorsqu'elle est saturée.

Sec, il ne s'altère pas à 100°. La lumière n'a pas d'action sur ses solutions aqueuses, même étendues.

Le procédé que je viens d'indiquer est applicable à la Galle d'Alep comme à la Galle de Chine. Toutes deux fournissent exactement le même produit.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DU TANNIN PRÉCÉDENT

Le tannin précédent ne laisse que des traces de cendres à la calcination.

Il ne contient pas d'acide gallique. En effet, si on traite par l'éther le tannin séché à 100°, comme je l'ai indiqué plus haut, le liquide du traitement ne présente pas de cristaux d'acide gallique au microscope.

Il est absorbé entièrement par les membranes animales. Dans 100^{cc} environ d'une solution de tannin à 1^{gr} pour 1000^{cc} on introduit 2 ou 3 grammes de cordes à violon, telles qu'on les prépare pour le dosage du tannin. Après 6 jours, le liquide ne réduit plus sensiblement le permanganate. Il donne cependant avec les sels ferriques une très faible coloration noire.

Enfin, j'ai vérifié que ce tannin était un composé unique et non un mélange :

1° Par dissolution fractionnée avec l'eau, avec l'éther acétique ;

2° Par transformation en acide gallique.

Dissolution fractionnée

Un poids assez élevé (500^{gr} environ), du tannin dont on veut vérifier la pureté, est malaxé avec une quantité d'eau suffisante pour faire une pâte et cette pâte introduite dans une éprouvette, bouchée soigneusement, qu'on place dans un lieu à température aussi constante que possible. Après quelques heures le dépôt de tannin en excès est effectué, on trouve dans l'éprouvette une couche supérieure limpide, colorée en jaune paille, formée d'une solution saturée de tannin et un dépôt blanc.

A l'aide d'une pipette graduée, on retire 10^{cc} de la solution saturée, dont on détermine le poids sur une capsule tarée. L'évaporation de ces 10^{cc} à l'étuve (100°) fait connaître le poids de tannin par litre.

Le liquide clair de l'éprouvette est décanté et remplacé par un volume d'eau à peu près égal.

On agite soigneusement, à de fréquentes reprises. Après 12 heures, la densité du liquide surnageant est prise à nouveau, le liquide clair est décanté et remplacé par une nouvelle quantité d'eau. Ces opérations sont répétées autant de fois que possible.

Avec 500 grammes de tannin, je les ai répétées trois fois. Le faible résidu provenant de la troisième décantation se dissout plus difficilement dans l'eau froide ; c'est un tannate.

A la température de 18°, j'ai obtenu les chiffres suivants :

Première prise d'échantillon :

	Galles d'Alep		Galles de Chine	
Poids des 10 centimètres cubes	11 ^{gr}	925	11 ^{gr}	937
Densité	1 ^{gr}	1925	1 ^{gr}	1937
par évaporation des 10 ^{cc} on a obtenu				
Tannin par litre	483 ^{gr}	50	489 ^{gr}	32

Deuxième prise d'échantillon :

Poids des 10 centimètres cubes	11 ^{gr} 892	11 ^{gr} 910
Densité	1 ^{gr} 1892	1 ^{gr} 1910
Tannin par litre	479 ^{gr} 7	482 ^{gr}

Troisième prise d'échantillon :

Poids des 10 centimètres cubes	11 ^{gr} 881	11 ^{gr} 900
Densité	1 ^{gr} 1881	1 ^{gr} 1900
Tannin par litre	476 ^{gr} 1	480 ^{gr}

Le résidu est entièrement soluble dans l'eau froide, mais plus lentement que le tannin initial.

Avec l'éther acétique, pour le tannin de Galles d'Alep, j'ai obtenu :

1 ^{re} prise d'échantillon	densité à 10°	1,0273
2 ^e »	»	1,0257

La 3^e addition d'éther a dissous la totalité du résidu.

Le tannin précédent est donc très sensiblement pur. Il n'est pas rigoureusement pur. Je me suis appuyé, pour le préparer, sur les propriétés des tannates très riches en tannin ; en aucun cas ces tannates n'abandonnent du tannin seul, on doit donc retrouver, dans le produit précédent, une certaine quantité de matières pectiques, aussi faible d'ailleurs qu'on le veut, suivant le nombre des dissolutions fractionnées, suivant qu'on aura poussé plus ou moins loin l'action des dissolvants sur le tannate brut.

Ce tannin se distingue nettement des tannins du commerce que j'ai examinés. Il donne une solution saturée peu colorée, relativement très fluide (sirupeuse), le dépôt du tannin en excès s'effectue rapidement, nettement. Or, tous les tannins commerciaux étudiés m'ont donné, pour des essais analogues, une masse, non pas sirupeuse, mais « poisseuse » et très colorée. Le dépôt du tannin en excès s'effectuait lentement, et je n'obtenais une solution saturée limpide qu'après huit à quinze jours.

Les chiffres obtenus pour la densité diffèrent notablement des précédents et leur sont toujours inférieurs.

C'est ainsi que, pour un tannin dit : *à l'éther extra* du commerce, j'ai obtenu une solution saturée très colorée ayant pour densité :

Densité à 10° 1,1680

Tannin (extrait sec) par litre 398^{gr} 60

En décantant et ajoutant une nouvelle quantité d'eau, la nouvelle solution saturée donne :

Densité à 10° 1,1086

Pour un autre tannin *à l'éther* on a eu :

Densité à 13°5 1,1379

Extrait sec par litre 388^{gr} 90

Pour un tannin dit « *à l'alcool* » :

Densité à 13°5 1,1177

Extrait sec par litre 325^{gr} 10

Transformation en acide gallique

Les acides étendus transforment à l'ébullition le tannin en acide gallique. Le volume d'une solution de permanganate réduit par un certain poids de tannin n'est pas le même que celui exigé par le même poids d'acide gallique. Il est donc possible d'étudier la transformation du tannin en acide gallique à l'aide d'une solution titrée de permanganate.

Cette transformation n'est que partielle sous l'action des acides étendus. La proportion d'acide gallique formée est d'autant plus grande que la solution de tannin sur laquelle on opère est moins concentrée, que le poids d'acide est plus grand. Cette transformation semble aussi fonction du temps. Elle est presque complète en solution très étendue et dans des conditions d'expériences convenables.

Je citerai seulement deux essais, l'un correspondant à la transformation partielle, pour lequel j'ai dosé le tannin inattaqué, l'autre correspondant à la transformation totale.

1^{re} expérience. — On a fait bouillir pendant 1 heure, une

solution contenant, pour 1 litre, 1 gramme de tannin et 2^{cc} d'acide sulfurique. Le volume, après refroidissement, a été ramené à 1 litre.

D'autre part, pour titrer la solution de permanganate, j'ai préparé une solution de tannin à 1 gramme par litre et une solution d'acide gallique à 1 gramme par litre. En opérant, comme je l'indique plus loin pour le dosage du tannin, j'ai obtenu les chiffres suivants :

10 ^{cc} solution d'indigotine ont exigé	10 ^{cc} 4 permanganate
10 ^{cc} sol. d'ind. + 5 ^{cc} sol. de tannin pur	30 ^{cc} 5 »
10 ^{cc} » + 5 ^{cc} sol. acide gallique	38 ^{cc} 7 »

Il résulte de là que 1 centimètre cube de la solution de permanganate correspond à :

$$\frac{5 \text{ milligrammes}}{30,5 - 10,4} = 0 \text{ milligramme } 248 \text{ tannin}$$

$$\frac{5 \text{ milligrammes}}{38,7 - 10,4} = 0 \text{ milligramme } 173 \text{ acide gallique}$$

Cinq centimètres cubes de la solution de tannin traités par l'acide sulfurique ont exigé, avec 10^{cc} solution d'indigotine, 34^{cc} 1 de permanganate. La transformation en acide gallique n'est pas complète. En effet, si cette transformation s'effectue d'après l'équation



1^{gr} de tannin doit fournir 1^{gr} 055 acide gallique et on devrait employer un volume de permanganate supérieur à 38^{cc} 7.

Cette solution précipite encore la gélatine. J'ai dosé le tannin, non transformé, par la méthode décrite plus loin. Après absorption du tannin par les cordes à boyaux, 5 centimètres cubes réduisent, avec 10^{cc} solution d'indigotine, 21^{cc} 3 de permanganate.

On peut calculer les proportions de tannin et acide gallique en solution. En effet, le tannin enlevé correspond, pour 5 centimètres cubes de solution, à

$$\begin{aligned} &84^{cc} 1 - 21^{cc} 3 = 12^{cc} 8 \text{ permanganate} \\ \text{soient} &12^{cc} 8 \times 0 \text{ millig } 248 = 3 \text{ millig } 174 \text{ tannin} \end{aligned}$$

Ce qui reste est de l'acide gallique. Le volume de permanganate qui lui correspond est de

$$21^{\text{cc}} 3 - 10^{\text{cc}} 4 = 10^{\text{cc}} 9$$

soient, en acide gallique

$$10^{\text{cc}} 9 \times 0^{\text{mill}} 173 = 1^{\text{mill}} 886 \text{ acide gallique}$$

En calculant d'après l'équation



Ce poids serait fourni par

$$1^{\text{mill}} 785 \text{ de tannin}$$

Les poids d'acide gallique et de tannin retrouvés dans 5 centimètres de solution correspondraient donc à

$$\begin{array}{r} 3^{\text{mill}} 174 \text{ tannin inaltéré} \\ 1^{\text{mill}} 785 \text{ tannin transformé} \\ \hline \end{array}$$

$$\text{Total} \quad 4^{\text{mill}} 959$$

soient 99,18 % de la quantité initiale.

Des essais analogues ont été répétés à diverses reprises. Les proportions de tannin et d'acide gallique ont varié, mais j'ai retrouvé, par le calcul précédent, le poids de tannin mis en expériences — la faible différence observée entre le poids de tannin initial et le poids ainsi calculé ne dépasse pas 1% et peut être due aux erreurs d'expériences.

2^e expérience. — La proportion d'acide gallique formée est d'autant plus grande que la solution de tannin est plus étendue. En chauffant à 100°, pendant 10 heures, 10 milligrammes de tannin en dissolution dans 100^{cc} d'eau, additionnés de 20^{cc} d'acide sulfurique, la solution ne précipite plus la gélatine.

Le dosage de l'acide gallique par le permanganate m'a donné 98,27 % de la quantité théorique d'acide gallique pouvant être fournie par le tannin. La solution est, d'ailleurs, légèrement colorée en brun.

La transformation totale du tannin n'est donc possible qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfurique à chaud. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Liebig et Stenhouse. « Liebig précipite une solution de tannin par

l'acide sulfurique, introduit le précipité dans de l'acide sulfurique moyennement étendu et bouillant, tant qu'il y a dissolution. L'ébullition étant maintenue pendant quelques minutes, des cristaux colorés d'acide gallique se déposent par le refroidissement. »

« Stenhouse conseille d'étendre l'acide sulfurique de 7 à 8 fois son poids d'eau et de maintenir le mélange en digestion pendant 12 heures en remplaçant de temps à autre l'eau qui s'évapore. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux à peine colorés. » *Encyclopédie chim.*, t. VII, 5^e fasc., p. 2,544.)

TROISIÈME PARTIE

DOSAGE DU TANNIN

HISTORIQUE

J'examinerai successivement :

1^o Les procédés de dosage basés sur l'emploi de la gélatine ou de la peau ;

2^o Les procédés dans lesquels on dose le tannin à l'état de tannate métallique ;

3^o Les méthodes qui ne peuvent être classées dans l'un des deux groupes précédents, telles que le dosage direct par le permanganate, par le chlorure de chaux, etc.

1^o *Procédés basés sur l'emploi de la gélatine ou de la peau*

Aussitôt après le travail de Seguin, la gélatine et la peau furent proposées pour le dosage du tannin.

Georges Biggins (1799), précipite le tannin par un poids connu de gélatine, sèche et pèse le tannate.

Davy (1803), employant la même méthode, estime que 100 parties du précipité contiennent 40 parties de tannin. On a vu plus haut que, dans mes essais sur les tannates de gélatine, la proportion de tannin a varié depuis 30 jusqu'à 75 pour 100 de gélatine, suivant les proportions relatives de

tannin et de gélatine, la température, la nature et la proportion des substances étrangères présentes. Encore les limites ne sont-elles pas atteintes et le poids de tannin peut-il, dans certains cas, se trouver en deçà ou au-delà des chiffres extrêmes que j'indique. De plus, la précipitation du tannin n'est jamais complète.

C'est là, probablement, qu'il faut chercher la cause du chiffre très faible (26 %) donné par Davy pour richesse de la noix de Galles en tannin.

Cadet (1810), propose le même procédé.

Fehling (1853), puis Warington ont indiqué le dosage par une solution titrée de gélatine, méthode en usage encore aujourd'hui.

Il est facile de s'assurer, comme je l'ai fait, que les résultats varient de façon très notable avec la concentration de la solution, la température, les substances présentes ; les erreurs relatives deviennent très grandes avec les solutions étendues de tannin, surtout en présence des acides, et ce procédé est tout à fait incorrect pour le dosage du tannin dans les vins.

Muller (1845) recommande d'ajouter de l'alun, Schulze (1866), du chlorhydrate d'ammoniaque, Lœwenthal, du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique, pour que la précipitation soit complète. Or l'alun, le sel ammoniac, le chlorure de sodium n'ont pas sensiblement d'action sur la solubilité du tannate, ainsi qu'on peut s'en assurer en ajoutant une solution saturée de ces sels à la solution limpide de tannate de gélatine. La limpidité persiste. Ces différents sels ont pour unique effet de faciliter le dépôt du précipité, qui semble former, avec ces substances, des combinaisons dissociables. Quant à l'acide chlorhydrique, il augmente notablement la solubilité.

Un procédé tout aussi peu exact est le procédé Lœwenthal (1877), qui consiste à prendre le titre de la solution tannique avec le permanganate, puis à titrer de nouveau après précipitation du tannin par la gélatine (ou la colle de poisson).

A côté de cette méthode, on peut placer celle, proposée récemment (1895), pour doser le tannin dans les vins, dans laquelle on prend le titre acide du vin, avant et après précipitation par la colle de poisson.

MM. Collin et Benoist (1888), emploient la solution titrée de gélatine, en présence d'acétate de calcium, et se servent, comme indicateur, du bleu méthylène et du bleu Nicholson. La réaction utilisée dans ce procédé est analogue à celle indiquée par Wagner en 1866 et qui sert de base à son procédé de dosage par le sulfate de cinchonine, en présence de la fuchsine. La fuchsine n'est décolorée que par le tannin « libre », dit Wagner ; or la proportion de sulfate de cinchonine qui peut être précipitée par un certain poids de tannin, variant tout aussi bien que celle de l'acétate de plomb ou tout autre sel, il s'ensuit que la décoloration de la fuchsine correspondra à des chiffres variables, suivant la température, le volume d'eau et surtout le titre acide.

MM. Collin et Benoist opèrent en volume de liquide à peu près constant, mais ils n'indiquent ni l'influence de la température, ni celle du titre acide de la solution de tannin.

L'emploi de la peau pour le dosage du tannin remonte à Davy (1803), qui déterminait l'augmentation de poids d'un fragment de peau immergé pendant un temps suffisant dans un volume connu de la solution de tannin.

Hammer (1860), rend cette méthode moins grossière en prenant la densité du liquide avant et après traitement par la peau, ou mieux par la poudre de peau.

La méthode proposée par MM. Müntz et Ramspacher (1870) ne diffère de la précédente que par des perfectionnements de détail.

Simand et Weiss (1886), préparent un « tissu osseux » en traitant les os, à froid, par une solution de soude caustique à 5 %, puis, laissant macérer plusieurs jours dans l'acide chlorhydrique étendu, ils emploient ce tissu osseux pour absorber le tannin dans une solution dont ils prennent

l'extrait sec avant et après. Procter (1894), a perfectionné quelque peu le mode opératoire.

Dieudonné (1887), utilise la « poudre de chair » et prend la densité avant et après traitement. La même méthode est indiquée par M. Rau (1887), avec substitution du tissu osseux à la poudre de chair.

Les auteurs que je viens de citer ont recherché si l'acide gallique était absorbé par les membranes animales en même temps que le tannin.

De l'ensemble des observations faites on peut conclure que l'absorption, très faible pour des solutions très étendues, devient sensible pour les liquides un peu concentrés.

L'absorption d'acide gallique n'est pas sensible, comme je l'ai vérifié, lorsqu'on dose le tannin en solution étendue par le procédé que M. A. Girard a fait connaître en 1882.

M. A. Girard emploie la corde à boyaux, spécialement préparée, pour doser le tannin dans les vins. On opère de la façon suivante :

L'humidité des cordes est déterminée par la dessiccation et la pesée d'un échantillon séparé. Cela fait, on pèse très exactement 3 grammes de cette corde d'humidité connue ; on les fait macérer dans l'eau froide, on plonge ensuite dans 100^{cc} de vin exactement mesurés.

Après 24 heures on retire les cordes, on lave à l'eau pure puis on sèche et on pèse. L'augmentation de poids (sur les cordes calculées à l'état sec) fait connaître le poids total des tannins contenus dans 100^{cc} de vin.

Ce procédé est long et très minutieux, en raison du nombre de pesées qu'il exige, et, pour cette raison, ne saurait s'appliquer aux vins pauvres en tannin. Ainsi pour le vin de Champagne qui renferme en moyenne 0^{gr} 020 de tannin (gallotannin) par litre, on ne saurait apprécier sûrement, après les multiples opérations du dosage, un accroissement de poids de 2 milligrammes pour 3 grammes de cordes employés.

2^o *Méthodes dans lesquelles on dose le tannin
à l'état de tannate métallique*

La première partie de ce travail, sur les tannates métalliques, permet d'expliquer les causes des différences; signalées par nombre de chimistes, dans les résultats fournis par les procédés de dosage qui suivent.

On a vu que, dans les solutions de tannin pur, la précipitation du tannin n'est complète par la baryte, la chaux, les acétates de plomb, cuivre, zinc, alumine, que si l'on emploie un très grand excès de réactif, d'autant plus grand que le poids de tannin à doser est dissous dans un plus grand volume d'eau. Ces précipités sont décomposables, en perdant du tannin combiné, dès les premiers lavages, soit par l'eau, soit par l'alcool.

Le dosage est donc déjà très imparfait dans les solutions de tannin pur. Que dire alors des liquides complexes dans lesquels on recherche le tannin? On ne sait pas quelles réactions compliquées se produiront; il est vrai que pour un grand excès de sel, on obtient généralement un composé peu soluble, sinon tout à fait insoluble, mais les acides, comme on l'a vu, retardant la formation du composé limite, maintiennent du tannin en dissolution. En tous cas, la nécessité d'un grand excès de réactif rend probable la précipitation de bon nombre de substances étrangères, et cette cause d'erreur s'ajoute à l'instabilité du précipité.

J'ai constaté, sans les avoir étudiées aussi complètement que celles des tannates de baryte, les variations de composition des précipités donnés par le tannin avec l'émétique et le chlorure d'étain.

Les remarques précédentes s'appliquent donc, sans exception, à tous les procédés de dosage par précipitation métallique, procédés que je me bornerai à rappeler sommairement :

Le dosage à l'état de tannate de plomb a été préconisé par Pribram (1866), qui précipite par l'acétate de plomb, dessèche

à 100°, et pèse avant et après calcination avec l'acide nitrique ; la différence donne le tannin.

Gintl (1868), a critiqué cette méthode.

Villon (1887), reprend le procédé de Pribram qu'il croit applicable en présence d'acide gallique, ce qui est inexact.

Smidt précipite par l'acétate de plomb et pèse le précipité, comme Pribram, puis il précipite à nouveau le liquide débarrassé de son tannin par le noir animal et compte, comme tannate de plomb, la différence de poids des deux précipités.

Jackson (1884), substitue le carbonate à l'acétate de plomb.

Fleck (1860), a basé sa méthode de dosage à l'état de tannate de cuivre sur ce fait que, le tannin et l'acide gallique étant précipités par l'acétate de cuivre, le gallate de cuivre seul, se dissout dans le carbonate d'ammonium. Fleck titre l'excès de cuivre par le cyanure de potassium.

Sackur et Wolff (1861), dosent le cuivre dans le précipité, séparé par filtration, en le pesant à l'état d'oxyde de cuivre.

Des divergences existent entre ces différents auteurs sur la composition de précipité pour lequel ils indiquent des poids de cuivre, voisins de celui que j'ai donné pour le tannate $(C^{14} H^9 O^9)^2 Cu$, 5 $(Cu O, H^2 O)$, mais toujours un peu inférieurs.

Persoz précipite la solution étendue de tannin par une solution de protochlorure d'étain additionnée de chlorure d'ammonium. Il mesure le volume du précipité, après 10 à 12 heures de repos dans une éprouvette graduée.

Risler-Beunat (1863), pour le même procédé, calcine le précipité avec du nitrate d'ammonium et dose l'étain par liqueur titrée.

Gerland (1866), puis Koller (1866), proposent la solution titrée d'émétique. (Solution de 2^{gr} 611 émétique séché à 100° pour la méthode de Gerland.)

Il en est avec la solution titrée d'émétique comme avec la solution de gélatine : résultats variables avec la température, la dilution, etc.

Ce procédé a été repris par Guenez (1890), qui apprécie la fin de la précipitation avec le vert Poirrier L. J. E. Mêmes causes d'inexactitude.

Handtke (1861), n'obtient pas de résultats plus constants en ajoutant avec précaution à la solution étendue d'acide tannique une solution titrée d'acétate ferrique additionnée d'acétate de soude et d'acide acétique libre, jusqu'à ce que le liquide noir bleuâtre s'éclaircisse et que le précipité se dépose.

On peut rapprocher de cette méthode l'essai colorimétrique de Wildenstein (1865) qui consiste à plonger dans la solution de tannin une bande de papier imprégnée de citrate de sesquioxyde de fer ; le degré de noircissement du papier correspond à une échelle colorimétrique et indique la teneur en acide tannique.

De même F. Jean (1883), apprécie l'intensité des taches fournies par une solution de tannin à 0^{gr} 1 pour 100, avec le perchlorure de fer.

Grassi (1875), propose de précipiter le tannin dans les vins par l'eau de baryte. On chauffe le précipité avec du chlorure et du nitrate d'ammonium. De tous les sels organiques debaryte, le tannate seul ne se dissout pas (?). On le décompose par l'acide sulfurique étendu et, dans la liqueur filtrée, on dose le tannin par le permanganate.

Carpene (1876), Barbieri (1877), Harry Snyder, Sisley (1893), emploient l'acétate de zinc ammoniacal avec des modifications diverses dans le mode opératoire. Ils titrent le tannin par le permanganate, après dissolution du tannate dans l'acide sulfurique étendu.

En raison de la solubilité des sels de zinc à acides organiques, sauf cependant le gallate de zinc, dans les solutions trop concentrées, c'est le procédé qui fournit les résultats les moins inexacts. Mais la précipitation complète du tannin n'est réalisée que pour un grand excès de sel de zinc ; dans ces conditions, le gallate de zinc n'est pas très soluble ; on n'évite une erreur que pour en commettre une autre. Bien

entendu, le précipité est décomposable par l'eau, l'alcool ; de plus, il s'altère au contact de l'air, en présence de l'ammoniaque.

Jamais ces procédés à l'acétate de zinc ne m'ont donné la totalité du tannin dans une dissolution de tannin pur.

M. J. Laborde (1894), propose l'acétate de mercure, avec acétate d'ammoniaque pour précipiter le tannin du vin. La composition du tannate de mercure est variable.

Agostino Vigna (1895), précipite le tannin du vin par l'alun de potasse et l'ammoniaque.

3° Méthodes diverses

Monier (1858) détermine le tannin dans la noix de Galles, en titrant directement avec une solution de permanganate de potasse. Résultats trop forts à cause de matières organiques étrangères réduisant le permanganate.

Lœwenthal (1860), rend cette méthode plus sensible par l'emploi du carmin d'indigo, ajouté pour apprécier nettement la fin de la réaction.

Neubauer (1871) modifie le procédé de Lœwenthal ; il titre par le permanganate la solution primitive et titre à nouveau la solution privée de son tannin par le charbon animal. On peut se demander si le charbon enlève tout le tannin, et s'il n'enlève que le tannin.

Lœwenthal (1877), substitue la gélatine au charbon, sans grand succès, comme je l'ai dit plus haut. D'après Schröder et Pöessler, les diverses méthodes au permanganate ne seraient applicables qu'au tannin pur.

Dans une autre méthode, Lœwenthal remplace le permanganate par le chlorure de chaux avec carmin d'indigo.

Prudhomme (1874) emploie chlorure de chaux et vert méthyle.

Mêmes inconvénients qu'avec le permanganate.

Commaille (1864), puis Millon se servent de la solution d'acide iodique, que Ceck trouve inapplicable.

F. Jean (1877), proposait la solution d'iode en présence du carbonate de soude, méthode que Draggendorf estime erronée. M. Moullade (1890), propose à nouveau la solution d'iode. M. F. Jean, en 1883, indiquait un procédé, déjà cité, au perchlorure de fer, puis, en 1893, une méthode optique basée sur l'emploi du réfractomètre.

Mittenzwei (1863), trouve que, en solution alcaline, à la température ordinaire (?) : 1^{er} de tannin absorbe 175^{cc} d'oxygène. Le même volume est exigé pour l'oxydation de 0^{er}7 d'acide gallique. Il base sur ce fait une méthode de dosage du tannin dans un mélange d'acides gallique et tannique. On détermine l'oxygène absorbé par un volume connu de la solution, puis on répète cette opération sur un volume égal, débarrassé de son tannin par la peau.

Cette méthode est reprise par Terreil (1874). Pour M. Terreil, 1^{er} de tannin absorbe 200^{cc} d'oxygène.

A. Guyard (1884), fait le procès de la méthode Terreil. J'ai remarqué, pour ma part, que le volume d'oxygène absorbé à une certaine température, augmente avec la proportion d'alcali dans la solution — ou plus exactement avec la proportion d'alcali dans le tannate.

Perret (1884) précipite à la fois par l'albumine et le sulfate d'alumine. Il pèse le précipité.

Fleury (1892), emploie la poudre d'albumine seule et pèse le précipité. L'auteur reconnaît que la méthode est en défaut pour la noix de Galles.

Enfin le procédé de Wagner (1866), au sulfate de cincholine reposait sur la propriété que possède le tannin de former avec les alcaloïdes des combinaisons peu solubles qui sont sans action sur la solution de fuchsine, solution décolorée par le tannin libre.

On ajoute à la solution de tannin une solution de sulfate de cinchonine acidulée par l'acide sulfurique et colorée en rouge par l'acétate de rosaniline jusqu'à ce que la coloration rouge persiste.

Mêmes inconvénients qu'avec la solution titrée de gélatine.

De tous ces procédés, ceux dans lesquels on emploie la peau sont généralement considérés comme les plus exacts. Divers chimistes ont fait voir que le tannin d'une dissolution était absorbé en totalité par les membranes animales. L'instabilité extrême des tannates métalliques et du tannate de gélatine rend incorrectes toutes les méthodes basées sur leur formation.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE DU TANNIN

Ces considérations m'ont conduit à étudier, pour le dosage du tannin dans les grands vins de Champagne, un procédé reposant sur l'emploi de la corde à violon (procédé A. Girard), et du permanganate de potasse.

Essentiellement, ce procédé consiste à déterminer, en présence de la solution sulfurique d'indigotine comme indicateur, le volume d'une solution titrée de permanganate de potasse décoloré par un volume connu de vin, puis à répéter la même opération sur du vin privé de son tannin par la corde à violon. La différence des volumes de permanganate employés fait connaître le poids du tannin contenu dans le vin, ou, plus exactement, le poids de tannin-type qui lui correspond.

Ce procédé de dosage est exact en présence de l'acide gallique, de l'alcool, des acides (du moins tant que l'acidité ne dépasse pas 10 grammes d'acide sulfurique par litre, la vérification n'a pas été faite au-delà). Je l'ai employé pour des vins quelconques, pour des tannins et des extraits commerciaux, pour les noix de Galles.

Les résultats sont très concordants si l'on suit exactement le mode opératoire que je vais indiquer.

Préparation des réactifs

1^o *Cordes à violon*. — Cordes à violon non huilées du commerce, blanchies à l'eau oxygénée. Pour débarrasser cette corde de tout produit soluble pouvant réduire le permanganate de potasse, on les fait tremper pendant 1 heure dans une solution étendue d'acide sulfurique contenant un peu de permanganate ; on lave à l'eau froide légèrement acidulée, puis à l'eau pure. On sèche par compression entre deux plaques de porcelaine poreuse. Les cordes ainsi traitées sont prêtes pour l'usage. Pour les conserver, on les séchera tout simplement à l'air ou mieux dans le vide.

2^o *Solution de permanganate de potasse*. — Solution de 0^{gr} 2 à 0^{gr} 3 de permanganate dans un litre d'eau distillée.

3^o *Solution sulfurique d'indigotine*. — Un gramme d'indigotine sublimée dissous dans environ 50^{cc} d'acide sulfurique pur. Après quelques jours le volume est étendu à un litre avec de l'eau distillée. Une telle solution doit virer nettement du bleu au jaune clair, sous l'action du permanganate. L'apparition d'une teinte rouge au moment du virage indiquerait une insuffisance d'acide.

4^o *Solution de tannin pur*. — Un gramme de gallotannin pur, préparé comme je l'ai dit plus haut, est séché à 100° puis dissous dans 1 litre d'eau distillée.

REMARQUE. — La solution de tannin pur ne se conservant pas, doit être préparée au moment de l'usage.

Mode opératoire

S'il s'agit d'un vin de Champagne, contenant en moyenne 0^{gr} 020 de tannin par litre, et au maximum 0^{gr} 100, on emplît de ce vin deux flacons de 100^{cc}, soigneusement bouchés à l'émeri. Dans l'un des flacons on ajoute environ 1 gramme de corde à boyaux sèche.

Les vins très riches en tannin (vins rouges), et les extraits tanniques sont étendus d'eau, de façon que la richesse pré-

sumée en tannin ne dépasse pas 0^{gr} 100 par litre. Pour les tannins du commerce, on pèse 0^{gr} 1 qu'on dissout dans 1 litre d'eau. Ces solutions sont traitées comme il est dit pour le vin de Champagne.

Les deux flacons, contenant l'un le vin-type, l'autre ce même vin avec 1 gramme de cordes à boyaux, sont abandonnés dans un endroit frais.

Après une digestion de 4 à 6 jours, tout le tannin est fixé sur la membrane. On procède alors au titrage.

On prend deux vases de pile (vases cylindriques en verre blanc), de deux litres, contenant chacun environ 1.500^{cc} d'eau froide et 10^{cc} de la solution d'indigotine.

25^{cc} du vin-type sont ajoutés dans l'un et 25^{cc} du vin traité par la corde à boyaux dans le second.

Dans le vase n° 1 on verse lentement, à l'aide d'une burette graduée, la solution titrée de permanganate, jusqu'au moment où tout reflet vert disparaît dans le liquide. Cette teinte de virage est facile à saisir, si l'on a mis le vase sur une feuille de papier blanc et qu'on examine le liquide en profondeur. Ce reflet vert ne doit pas réapparaître après un intervalle de 1 ou 2 minutes.

Pendant le titrage on agite avec une spatule. Le volume de permanganate est noté, puis, le premier vase de pile étant placé sur une feuille de papier blanc, à côté de la burette, on lui substitue le vase n° 2 contenant le vin privé de tannin.

On cessera l'addition de permanganate lorsque, par examen de ce second vase en profondeur, on reconnaîtra avoir atteint la teinte jaune très clair, facile à apprécier par comparaison, identique à celle obtenue dans la première opération.

On note le nouveau volume de permanganate. La différence des 2 volumes de permanganate employés correspond au tannin contenu dans 25^{cc} de vin.

Titre de la solution de permanganate. — On titre la solution de permanganate en mettant, dans un premier vase de pile :

1500^{cc} d'eau et 10^{cc} solution d'indigotine.

Dans un second :

1500^{cc} d'eau, 10^{cc} de la solution d'indigotine et 5^{cc} de la solution de tannin pur.

On procède comme il vient d'être indiqué. La différence des volumes de permanganate donne le permanganate réduit par 5 milligrammes de gallotannin pur.

EXEMPLE :

Le premier vase contenant :

1500^{cc} d'eau + 10^{cc} solution d'indigotine + 25^{cc} de
vins, exige pour la décoloration 39^{cc} 3

Le second qui renferme :

1500^{cc} d'eau + 10^{cc} solution d'indigotine + 25^{cc} de
vin privé de tannin par la corde à violon, exige $\frac{34^{\text{cc}} 7}{4^{\text{cc}} 6}$
Différence

La différence 39^{cc} 3 — 34^{cc} 7 = 4^{cc} 6 correspond au tannin enlevé par la membrane.

D'autre part, on prend le titre de la solution de permanganate de la façon suivante :

Un 1^{er} vase de pile, contenant 1500^{cc} d'eau + 10^{cc}
d'indigotine, exige 14^{cc}
Un 2^e vase de pile, contenant 1500^{cc} d'eau + 10^{cc}
d'indigotine + 5^{millig} de tannin, exige $\frac{29^{\text{cc}} 4}{15^{\text{cc}} 4}$
Différence

1 centimètre cube de la solution de permanganate correspond donc à

$$\frac{0^{\text{mil}} 005}{15^{\text{cc}} 4} = 0^{\text{millig}} 324 \text{ de gallotannin pur,}$$

ce qui donne pour les 4^{cc} 6 obtenus précédemment :

$$0^{\text{mil}} 324 \times 4^{\text{cc}} 6 = 1^{\text{mil}} 490$$

correspondant à 25^{cc} de vin.

On aurait pour 1 litre de vin :

$$1^{\text{mil}} 490 \times 40 = 59^{\text{mil}} 6$$

Ce chiffre n'a pas la même signification que celui fourni par la méthode de M. A. Girard. Dans celle-ci on obtiendrait le poids réel des divers tannins du vin ; dans la méthode

précédente, tous ces tannins sont évalués en gallotannin absolument comme, en prenant le titre acide d'un vin, on évalue tous les acides en acide sulfurique ou tartrique.

Vérifications du procédé de dosage précédent

1^o *La corde à violon absorbe bien tout le tannin en dissolution.* — Une solution aqueuse de tannin pur à 0^{gr} 1 par litre est traitée exactement comme je l'ai indiqué plus haut, pour le dosage du tannin dans le vin. Après 6 jours on ajoute 25^{cc} de cette solution traitée par la corde à violon à 1500^{cc} d'eau et 10^{cc} solution d'indigotine, et on titre au moyen de la solution de permanganate. Le volume de permanganate exigé pour la décoloration est très sensiblement le même que celui qu'exigent 1500^{cc} d'eau et 10^{cc} de solution d'indigotine.

Le liquide ne donne qu'une coloration à peine sensible avec les sels de fer. Il ne précipite plus la gélatine.

Même vérification a été faite pour une solution de tannin additionnée d'alcool (25^{cc} pour 100^{cc} du mélange). Ceci montre qu'on peut, sans nuire à l'exactitude du dosage, additionner d'alcool les liquides (infusion de Galles par exemple), dont on pourrait craindre l'altération pendant la durée des opérations. Le dosage est encore exact pour une solution de tannin additionnée de 10^{gr} de SO⁴ H² par litre.

2^o *La corde à violon n'absorbe pas l'acide gallique.* — Les opérations précédentes ont été répétées pour une solution d'acide gallique à 0^{gr} 1 par litre. Le titre de la solution après 8 jours de traitement par la corde est exactement le même que celui de la solution non traitée. Vérification identique pour un mélange à poids égaux de tannin et acide gallique : on retrouve après traitement la totalité de l'acide gallique.

REMARQUE. — Pour éviter le développement des moisissures dans ces solutions étendues, pendant les 6 à 8 jours nécessaires au dosage, il est utile de mettre les solu-

tions en flacons bien bouchés, les flacons étant bien emplis, de déposer ces deux flacons dans un local où la température ne dépasse pas 10°. Ces précautions sont généralement suffisantes.

CONSÉQUENCES PRATIQUES DES RECHERCHES PRÉCÉDENTES

Ces études sur les variations de composition et de propriétés des tannates montrent toutes les incertitudes des procédés de dosage par précipitation à l'état de tannate métallique ou de tannate de gélatine.

Elles montrent aussi que, dans l'examen des tannins commerciaux, la recherche du glucose par le procédé qu'indiquent les traités classiques (précipitation du tannin par l'acétate de plomb et dosage du glucose par la liqueur cupropotassique dans le liquide filtré), ne donne des résultats exacts que si l'on emploie un très grand excès d'acétate.

De plus, pour rechercher les matières amylacées on recommande d'épuiser par l'alcool pour enlever la tannin. Or le tannin et l'amidon forment des combinaisons analogues aux combinaisons de tannin et gélatine ; les termes les plus riches en tannin sont, comme je l'ai vérifié, solubles dans l'alcool. Donc la méthode est défectueuse.

Mais les conséquences pratiques les plus importantes sont relatives au traitement des vins (collage) et plus particulièrement à la manipulation des vins de Champagne.

Je n'ai pas à décrire ici cette préparation connue. Je rappellerai seulement que la « mousse » est obtenue par une seconde fermentation, en bouteilles, du vin contenant encore assez de sucre (25 à 30^{gr} par litre), pour que la pression du gaz carbonique dégagé atteigne, à 0°, de 4 à 6 atmosphères.

Par suite de cette fermentation, un dépôt de ferment se

produit dans la bouteille. Pour l'extraire, on procède aux opérations dites de la « mise sur pointe », du remuage et du dégorgement. Voici en quoi elles consistent : la bouteille est disposée sur un « pupitre », dans une position inclinée sur l'horizon, le col dirigé vers le bas. Par des secousses répétées à des intervalles réguliers, pendant plusieurs semaines et même pendant plusieurs mois, on fait graduellement descendre le dépôt vers l'orifice de la bouteille, sur le bouchon. Cela fait, on procède au « dégorgement » ; la bouteille étant maintenue inclinée, on enlève l'agrafe qui retient le bouchon et la pression intérieure chasse bouchon et dépôt, en même temps qu'une petite quantité de vin qu'on remplace aussitôt par un volume égal de vin limpide (liqueur d'expédition).

Telles sont, très sommairement résumées, les manipulations qu'exige la transformation du vin de Champagne « brut » en vin mousseux.

A ce moment, le vin doit être et doit rester *rigoureusement limpide et brillant*.

Ce résultat n'est pas toujours atteint. Les accidents sont multiples et je ne peux que les signaler rapidement :

Suivant les vins et suivant les conditions de leurs manipulations, la dépôt présente les aspects les plus variés (dépôts gras, secs, etc.) ; à chacun de ces aspects correspondent un remuage plus ou moins facile, un dégorgement plus ou moins efficace. Une fraction extrêmement faible du dépôt peut rester en suspension et provoquer un trouble, un « bleu ». Le vin ne se « fait » pas.

D'autre part, quelques parcelles de ce dépôt peuvent adhérer au verre. Ou bien encore, pendant la « prise de mousse », et pendant le séjour du vin non dégorgé en cave ou au cellier, il s'est formé une « barre » longitudinale, précipité distinct de la masse principale du dépôt, ou un « masque », précipité adhérent déposé en un point quelconque des parois.

D'autres fois, le vin devient opalescent, « bleu », quand on ajoute la liqueur d'expédition, ou seulement quelque temps

après. Souvent, ce « bleu » disparaît pour donner un « masque » ou une « barre ».

Je n'ai pas à traiter ici le côté industriel de la question, à faire connaître les précautions à prendre pour éviter ces accidents ; il me faudrait reprendre en détail toute la manipulation préliminaire du vin de Champagne. Je me bornerai à en donner l'explication :

Le dépôt n'est pas constitué seulement par des cellules de levures ; s'est un mélange de cellules de levures et de tannates, principalement de tannate de gélatine précipités sous l'action d'un abaissement de température et par suite de la modification de composition qu'éprouve le vin pendant la « prise de mousse » (élévation du titre alcoolique d'au moins 1°). Pour mettre en évidence l'existence du tannate de gélatine, il suffit de traiter le dépôt par différents dissolvants : eau, alcool, acétone, et d'examiner les extraits successifs, comme on l'a fait pour les tannates. Les poids de tannin et gélatine sont répartis, pour ces extraits, dans le même ordre que pour les extraits fournis par le tannate de gélatine.

On comprend dès lors les modifications d'aspect du dépôt. J'ai indiqué plus haut les facteurs dont dépend cette composition du tannate de gélatine, et je n'ai pas à revenir sur cette question. Le froid « sèche le dépôt », dit-on en Champagne ; c'est bien ce qu'on a vu pour les tannates de gélatine.

On conçoit la possibilité d'assurer au vin, par des collages antérieurs, une composition telle que le dépôt présente, dans les conditions nouvelles de cette seconde fermentation, la texture la plus favorable au « dégorgement ».

Il est facile de vérifier, par des expériences directes, l'influence des proportions relatives de tannin et gélatine sur l'aspect du dépôt.

En ce qui concerne l'adhérence du dépôt au verre, elle est vraisemblablement due à la présence de tannate « pectique » qui se retrouve dans tous les tannins du commerce, et de composés du tannin avec les gommes du vin. En effet, le

tannate de gélatine n'est *très adhérent* que pour des proportions élevées de tannin qu'on trouve rarement dans les vins de Champagne. En revanche, le tannate « pectique » et les composés du tannin avec l'amidon, la dextrine, la gomme, présentent cette propriété au plus haut degré. En traitant le dépôt par l'acide citrique, on dissout le tannate de gélatine ; il reste encore des tannates cédant du tannin à l'eau bouillante, or les composés précédents sont insolubles dans l'acide citrique. Ce fait montre la présence de tannates différents du tannate de gélatine. Dans un vin convenablement préparé ces tannates doivent, pour la plus grande part, rester dans les lies.

La formation des « barres » et des « masques » n'a pas encore été expliquée. Les uns et les autres sont constitués par des tannates. On peut y caractériser le tannin, au microscope, par les réactifs ordinaires. Ces barres et masques sont déterminés par les variations de température. Les tannates contenus dans le dépôt se dissocient sous l'influence d'une élévation de température, même très faible ; du tannin et une fraction de la substance combinée sont ainsi remis en dissolution. Un abaissement de température de quelques degrés précipite à nouveau du tannate et la précipitation s'effectue aux points les plus froids du verre. C'est, en quelque sorte, sous l'influence des variations de température, une véritable distillation du tannin.

Il y a barre, comme je l'ai vérifié par des expériences directes, pour les tannates les moins chargés de tannin, et masques pour ceux qui en contiennent beaucoup.

Dans les vins dégorgés, barres et masques sont également produits par un abaissement de température. Le précipité ainsi formé ne se redissout jamais complètement quand la température remonte à sa valeur initiale.

Pour avoir l'explication du « bleu » provoqué par l'addition de la liqueur, il suffit de se reporter à ce que j'ai dit de la composition des tannates. La moindre modification dans la composition du vin, modifie les conditions d'équilibre entre le tannin et les substances qu'il peut précipiter.

On peut rapprocher du « bleu » l'accident désigné par l'expression de « colle qui remonte », signalé dans les vins du Jura par Pasteur, qui lui attribue pour cause un abaissement de la pression atmosphérique. Il y a en réalité précipitation, par suite d'un refroidissement assez brusque, du tannate qu'une période antérieure, à température plus élevée, avait maintenu en dissolution.

Ce qui précède montre l'importance de la température dans la manipulation des vins de Champagne.

Cette importance n'est pas moindre pour le « collage » des vins, dont la théorie découle immédiatement de ce que j'ai dit sur les propriétés du tannate de gélatine.

Je terminerai en signalant une autre conséquence relative au tannage. Je n'ai pas étudié le tannin de l'écorce de chêne mais il semble bien que ses composés présentent des variations analogues à celles des composés du tannin de la noix de Galle. Ce tannin existerait, dans l'écorce de chêne, à l'état de combinaison pectique, comme l'a remarqué Berzelius. Le tannage des peaux ne serait pas seulement une combinaison du tannin avec la peau, pas plus qu'il ne serait uniquement une action physique, comme le voulait Knapp. Il y aurait à la fois action chimique et action physique, Cette action physique consisterait en un dépôt de tannate pectique, dont les « tours de main » du tannage auraient pour effet d'imprégner graduellement la peau, en vue de sa transformation en cuir. Ainsi s'expliqueraient les diverses opérations du tannage, dont on n'a pas, jusqu'ici, donné de théorie satisfaisante.

E. MANCEAU.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1749

CARTHEUSER. — *Fundamenta materiæ medicæ* (édition de 1752).

1777

DE MORVEAU, MARET, DURANDE. — *Eléments de chimie, théorique et pratique, rédigés dans un nouvel ordre d'après les découvertes modernes pour servir aux cours publics de l'Académie de Dijon.*

T. III, p. 403. — Sur le principe astringent végétal.

1786

SCHEELE. — *De sale essentielle gallarum.* (Nova acta Acad. reg. Suec. anni 1786, *Opuscula chemica*, Vol. I, p. 224. 228.)

Trad. *J. de phys.* de l'Abbé Rozier, 1787, t. XXX, p. 57.

1789

BERTHOLLET. — *Observations sur la combinaison des oxydes métalliques avec les parties astringentes des végétaux.*

Ann. de ch., t. I, p. 239.

1791

DIZÉ. — *Procédé pour obtenir l'acide gallique.*

J. de phys. de l'Abbé Rozier, t. XXXIX, p. 420.

1793

DEYEUX. — Mémoire sur la noix de Galles.

J. de phys. de l'Abbé Rozier, t. XLII, p. 401.*Ann. de ch.*, t. XVII, p. 1.LAVOISIER. — Traité élémentaire de chimie, 2^e édition.

1797

LELIÈVRE ET PELLETIER. — Rapport au Comité du Salut public sur les nouveaux moyens de tanner les cuirs, proposés par le citoyen A. Seguin.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XX, p. 15.

1798

PROUST. — Extrait d'un mémoire de M. Proust sur le principe tannant par le citoyen Descôtis.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XXV, p. 225.

1799

FOURCROY ET VAUQUELIN. — Mémoire pour servir à l'histoire naturelle, chimique et médicale de l'urine humaine.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XXXII, p. 90.

TROMMSDORF. — Extrait d'une lettre de M. le professeur Trommsdorf.

Ann. de ch., t. XXXII, p. 318.

1800

PROUST. — Rapport d'un mémoire de M. Proust par le citoyen Vauquelin.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XXXV, p. 32.

FOURCROY. — Système des connaissances chimiques.

T. IV, p. 153.

1802

MÉRAT-GUILLOT, — Sur le principe tannant, par le citoyen
Mérat-Guillot, pharmacien à Auxerre.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XLI, p. 323.

PROUST. — Société de pharmacie de Paris, séance de
Ventose. — Extrait d'un mémoire de M. Proust.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XLI, p. 324.

1803

CH. LOUIS CADET. — Dictionnaire de chimie.

VAUQUELIN. — Sur la gomme Kino, ainsi vulgairement
appelée.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XLVI, p. 324.

1804

C. L. ET A. B. BERTHOLLET. — Eléments de teinture.

(Extraits par M. Thénard, *Ann. de ch.* 1^{re} série,
t. LII, p. 439.)

TROMMSDORF. — Nouvelles observations sur la nature du
tannin.

Neues allgem. Journ. des chem., t. III, p. 444.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LV, p. 494.

HATCHETT. — *Ann. de ch.* 1^{re} série, t. LV, p. 84.

1805

BLAGDEN. — Lettre de Blagden à Berthollet.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LV, p. 84.

BOUILLON-LAGRANGE. — Recherches sur le tannin et l'acide
gallique.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LVI, p. 472.

1806

BOUILLON-LAGRANGE. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide gallique.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LX, p. 156.

PISSIS. — Observations sur le vin d'Alicante.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LVII, p. 9.

1807

CHAPTAL. — Traité de chimie appliquée aux Arts.

1810

FOURCROY ET VAUQUELIN. — *Bulletin de pharm.*, t. II, p. 244.

CHEVREUL. — *Bull. de pharm.*, t. III, p. 515.

Encyclop. méthodique, t. VI.

CADET. — Essais sur les végétaux astringents.

Journ. de pharm., t. III, p. 401.

1812

BOUILLON-LAGRANGE. — Manuel d'un cours de chimie.

1813

PELLETIER. — Sur le tannin.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. LXXXVII, p. 105.

1814

BERZELIUS. — Essais sur les proportions définies dans lesquelles se trouvent réunis les éléments de la nature organique.

Ann. de ch. 1^{re} série, t. XCI.

1815

BERZELIUS. — Suite des expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les éléments de la nature organique sont combinés.

Ann. de ch., t. XCIV, p. 348.

1817

BRANDE. — Observations on an astringent vegetable substance from China.

Phil. trans., t. CVII, p. 39.

Ann. de ch. 2^e série, t. V, p. 409.

1818

LAUBERT. — Sur la matière que l'éther extrait de la noix de Galles.

Journ. de pharm. t. IV, p. 65.

1819

BRACONNOT. — Observations sur la préparation et la purification de l'acide gallique et sur l'existence d'un nouvel acide dans la noix de Galles.

Ann. de ch. 2^e série, t. IX, p. 181.

CHEVREUL. — Lettre de M. Chevreul.

Ann. de ch. 2^e série, t. IX, p. 329.

GAULTIER DE CLAUDRY. — Lettre à M. Gay Lussac.

Ann. de ch. 2^e série, t. X, p. 325.

1820

PELLETIER ET CAVENTOU. — Recherches chimiques sur les quinquinas.

Ann. de ch. 2^e série, t. XV, p. 337.

Journ. de ph., t. III, p. 409.

D'A... ET J. J. VIREY. — Des galles végétaux et des insectes qui les produisent.

Journ. de ph. t. VI, p. 161.

1823

BERZELIUS. — Sur le tannin de la noix de Galles.

Ann. de ch. 2^e série, t. XXXVII, p. 385.

J. J. VIREY. — De l'organisation des tissus végétaux dans les excroissances appelées galles.

Journ. de ph. t. IX, p. 314.

1824

JULIA FONTENELLE. — Manuel de chimie médicale.

1826

J. J. VIREY. — Nouvelle substance astringente pour la teinture dite Algarovilla.

Journ. de ph., t. XII, p. 296.

1827

BERZELIUS. — Ueber den Gerbstoff der Galläpfel, der Eichenrinde....

Jahresbericht, t. VII, p. 244.

THÉNARD. — Traité de chimie, t. IV. 244.

1828

PFAFF. — Caractères distinctifs du tannin et de l'acide gallique.

J. de pharm. 1829, t. XV, p. 434.

D'après *Jahr. der chem. und phys.* 1828, p. 324.

ORFILA. — Eléments de chimie.

1829

NACHETTE. — Lettre de M. Nachette.

Journ. de ph., t. XV, p. 412.

CHAPTAL. — Traité de chimie appliquée à l'agriculture.

1830

BERZELIUS. — Traité de chimie, traduit par M. Esslinger,

t. V, p. 561.

1831

BRACONNOT. — Expériences sur l'acide gallique.

Ann. de ch. 2^e série, t. XLVI, p. 206.

FRANÇOIS. — Mémoire sur les causes de la graisse des vins.

Ann. de ch. 2^e série, t. XLVI, p. 212.

1832

BRACONNOT. — Sur la jusée de l'écorce de chêne.

Ann. de ch. 2^e série, t. L, p. 376.

1833

PELOUZE. — Mémoire sur le tannin et les acides gallique, pyrogallique, ellagique et métagallique.

Ann. de ch. 2^e série, t. LIV, p. 337.

1834

J. LIEBIG. — Sur l'acide tannique.

Ann. de ch. 2^e série, t. LVII, p. 417.

PELOUZE. — Lettre de M. Pelouze à M. Liebig sur l'acide tannique.

Ann. de ch. 2^e série, t. LVII, p. 423.

MERAT ET DE LENS. — Dictionnaire de matière médicale.

O. HENRY. — De l'application du tannin comme moyen d'alcaloïmétrie.

Journ. de ph. 1^{re} série, t. XX, p. 429.

1835

DUMAS. — Traité de chimie, t. V, p. 356.

O. HENRY. — De l'action du tannin sur les bases salifiables.
Journ. de ph. 2^e série, t. XXI, p. 213.

ROBIQUET. — Sur la méthode de déplacement appliquée au traitement de la noix de Galles.
Journ. de ph. 1^{re} série, t. XXI, p. 113.

FRANÇOIS. — Traité de l'application du tannin pour prévenir la graisse des vins.
Une brochure, Châlons, 1835.

1836

LECONNET. — Modification au procédé de Pelouze.
Journ. de ph. 1^{re} série, t. XXII, p. 149.

ROBIQUET. — Notice sur l'acide gallique.
Journ. de ph. 1^{re} série, t. XXII, p. 483.

1838

ROBIQUET. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide gallique.
Ann. de ch. 2^e série, t. LXIV, p. 385.

1839

BERZELIUS, — *Annuaire des sciences chimiques*, t. I, p. 133.

1840

DUVAL. — Note sur la préparation du tannin.
Ann. de ch. 2^e série, t. LXXIV, p. 224.

BERZELIUS. — *Rapport annuel*, t. I, p. 167.

1841

WACKENROEDER. — Ueber die metamorphose der Eichen-gerbsäure in ihrer wässrigen Lösung.
Journ. für prakt. chem., t. XXIV, p. 28.

LAROCQUE. — Nouvelles recherches pour servir à l'histoire de l'acide gallique.

Journ. de ph., t. XXVII, p. 197.

1843

BARRESWILL. — Sur la constitution chimique des tannates de fer.

Comptes-rendus, t. XVII, p. 739.

1844

DOMINÉ. — Mémoire sur la préparation du tannin.

Journ. de ph., t. VII, p. 231.

BERZELIUS. — *Rapport annuel*, t. V, p. 202.

1845

BUCHNER. — Ueber Gallüssäure und gerbsäure, verhalten dieser sauren zu Basen, Darstellung, Eigenschaften und constitution ihrer wichtigen Salze.

Ann. der ch. u. ph., t. LIII, p. 173-249.

BERZELIUS. — *Rapport annuel*, 1846.

1847

CARL WETHERILL. — Ueber die Umwandlung der Gerbsäure in Gallusaure.

Journ. prakt. ch., t. XLII, p. 247.

Journ. de ph., t. XII, p. 107.

1848

CARL WETHERILL. — *Journ. de ph.*, t. XIII, p. 152.

1849

W. STEIN. — Ueber chinesischen Gallus.

Dingler, t. CXIV, p. 433.

1851

STRECKER. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide tannique.

Ann. der ch. und ph. t. LXXXI, p. 247.

Quarterly Journ. of the chem. soc., t. V, p. 402.

Résumé par A. Würtz, *Ann. de ch.* 3^e série, t. XXXVI, p. 339.

1852

LAURENT. — Sur les tannins et les glucosamides.

Comptes-rendus, t. XXXV, p. 161.

Ann. de ch., 3^e série, t. XXXVI, p. 330.

ROBIQUET. — Recherches sur la fermentation gallique.

Ann. de ch. 3^e série, t. XXXIX, p. 433.

Journ. de ph., t. XXII, p. 129.

1853

DE LACAZE-DUTHIERS. — Recherches pour servir à l'histoire des Galles.

Ann. des sc. nat., t. XIX, p. 273.

Comptes-rendus, t. XXXVI, p. 620.

FEHLING. — Ueber Bestimmung des gehaltes an Gerbstoff in Gerbmateriellen.

Württembergisches Gewerbeblatt, 1853, n^o 38.

Journ. de ph., t. XXVI, p. 32.

1854

STRECKER. — Untersuchung der Galläpfelgerbsäure.

Ann. der ch. und ph. nouv. série, t. XC, p. 328.

Comptes-rendus, t. XXXIX, p. 49.

Ann. de ch., t. XLII, p. 231.

ROBIQUET. — Note sur la constitution moléculaire du tannin et de l'acide gallique.

Journ. de ph., t. XXVI, p. 29.

1856

KUMMEL. — *Journ. de ph.*, t. XXIX, p. 62.

MONNIER. — Détermination de quelques principes oxydables
à l'aide du permanganate de potasse.
Ann. de ch. 3^e série, t. LVI, p.

VINEN. — Sur les noix de Galles anglaises.
Journ. de ph., t. XXX, p. 290.

ROCHLEDER. — Notiz über die Gerbsäuren.
Sitzber. der K. Akad. zu Wien, t. XVIII, p. 3.

1857

ROCHLEDER. — Ueber die Galläpfelgerbsäure.
Sitzber. der K. Akad. zu Wien, t. XXII, p. 558.

H. SCHIFF. — Cadmiumtannat.
Ann. der ch. und ph., t. CIV, p. 327.

1858

ROCHLEDER. — Galläpfel Gerbstoff.
Journ. für prakt. ch., t. LXXIV, p. 28.
Rép. de ch. p., t. I, p. 41.

1859

MULLER. — Quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehalts
in gerbstoffhaltigen Körpern.
Dingler, t. CLI, p. 69.
Rép. ch. app., t. I, p. 250.
Journ. de ph. 3^e série, t. XXXV, p. 237.

GORUP BEZANEZ. — Action de l'ozone sur un certain nombre
de composés organiques.
Rép. ch. p., t. I, p. 408.

LUBOLDT. — Ueber das Verhalten der Gerbsäure gegen Aether und Wasser.

Journ. für prakt. ch., t. LXXVII, p. 357.

Rep. de ch. p., t. II, p. 72.

Journ. de ph. 3^e série, t. XXXVII, p. 155.

BODEKER. — *Jahr. f. ch.* 1859, p. 103.

1860

BOLLEY. — Das Verhalten der Galläpfergerbsäure gegen Aether.

Ann. der ch. und ph., t. CXV, p. 63.

Journ. de ph. 3^e série, t. XXXVIII, p. 232.

SCHOENBEIN. — Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Gallusgerbsäure und Gallusaure.

Journ. für prakt. ch., t. LXXXI, p. 11.

Rép. ch. p., t. III, p. 241.

W. KNOPP. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide tannique.

Rép. de ch. p., t. II, p. 372.

1861

HANDTKE. — Titriméthode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure.

Journ. für prakt. ch., t. LXXXII, p. 345.

Journ. de ph., t. XL, p. 229.

THOMAS GRAHAM. — On liquid diffusion applied to analysis.

Phil. trans. 1861, p. 183.

Ann. de ch. 3^e série, t. LXV, p. 187.

1863

GERLAND. — On the estimation of tannic acid.

Chem. News, t. VIII, p. 54.

Rép. ch. app., t. V, p. 397.

P. BOLLEY. — Dosage du tannin.

Rép. ch. appl., t. V, p. 73.

1864

COMMAILLE. — Sur une nouvelle méthode de dosage des matières astringentes végétales.

Comptes-rendus, t. LIX, p. 398.

Bull. soc. ch., t. II, p. 356.

MITTENZWEI. — Beitrag zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure, Gallusaüre sowie des Eisens, Mangans.

Journ. für prakt. ch., t. XCI, p. 81.

Bull. soc. ch., t. III, p. 131.

JODIN. — Action de la lumière sur le tannin.

Comptes-rendus, t. LIX, p. 857.

1865

PELOUZE ET FREMY. — Traité de chimie.

W. HALLWACHS. — Zur Bestimmung der Gerbsäure in Gerbsäurehalten den Materialien.

Zeit. anal. ch., t. V, p. 231.

CALVERT. — Sur un hydrate cristallisé d'alcool phénylique.

Bull. soc. ch., 1865, t. IV, p. 208.

D'après *Jour. of the chem. soc.*, mars 1865, p. 66.

1866

WAGNER. — Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Zeit. an. ch., t. V, p. 1.

Bull. soc. ch., t. VI, p. 461.

SCHULZE. — Neues Verfahren zur Ermittlung des Gerbstoffgehaltes der Loh-Rinde.

Dingler, t. XXCII, p. 155.

Bull. soc. ch., t. VI, p. 465.

PRIBRAM. — Neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs.

Zeit. für an ch. 2^e série, t. II, p. 634.

Bull. soc. ch., t. VII, p. 496.

1867

H. HLASIWETZ. — Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, phlobaphène und Harze.

Ann. der ch. und ph., t. XCLIII, p. 290.

Ann. de ch., 4^e série, t. XIII, p. 423.

J. LÖWE. — Ueber die Umwandlung der Gallusaure in Gerbsäure.

Journ. für prakt. ch., t. CII, p. 111.

Bull. soc. ch., t. IX, p. 388.

H. J. HEINTZ. — Tanninreinigung.

Pharm. Zeit. Russ. 1867. p. 409.

KOLLER. — Solubilité de l'iode dans le tannin.

Bull. soc. ch., t. VII, p. 164.

D'après *N. Jahr. für Pharm.*, t. XXV, p. 206.

VAN TIEGHEM. — Sur la fermentation gallique.

Comptes-rendus, t. LXV, p. 1,091.

Bull. soc. ch., t. X, p. 152.

1869

ROMEÏ. — Sur quelques combinaisons moléculaires du phénol.

Bull. soc. ch., t. 11, p. 120.

1870

A. MÜNTZ. — Sur la composition de la peau, sur les modifications que le tannage lui fait subir.

Ann. de ch. 4^e série, t. XX, p. 309.

1871

- H. SCHIFF. — Ueber Natur und Constitution der Gerbsäure.
Berichte, t. IV, p. 23.
Ann. de ch. 4^e série, t. XXV, p. 182.
- SACC. — Sur la formation de l'acide gallique.
Comptes-rendus, t. LXXII, p. 766.
Bull. soc. ch., t. XVI, p. 141.
- H. SCHIFF. — Ueber Natur und constitution des Gerbsäure.
Berichte, t. IV, p. 231.
Bull. soc. ch., t. XVIII, p. 23.
- H. SCHIFF. — Ueber Gerbsäure und einige Derivate derselben.
Berichte, t. IV, p. 967.
- NEUBAUER. — Ueber die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehalts der Eichenrinde.
Zeit. an. ch., t. X, p. 1.
Bull. soc. ch., t. XVI, p. 180.
- VICTOR MENY. — Du tannin.
Thèse de Pharmacie.
- J. HEINTZ. — Purification du tannin.
Bull. soc. ch., t. XV, p. 157.
- FRANCHIMONT. — Bijdrage tot de Kennis van het ontstaan en de chemische constitutie der zoogenaamde terpeenharsen. — Leide 1871. — Thèse pour le doctorat.
 Extrait dans les *Archiv. Néerland.*, t. VI, p. 426.

1872

- J. LÖWE. — Ueber reine Galläpfelgerbsäure.
Zeit. für an. ch., t. XI, p. 363.
Bull. soc. ch. t. XIX, p. 363.
- H. SCHIFF. — Synthese geschwefelter Gerbsäuren.
Berichte, t. V, p. 671-731.
Bull. soc. ch., t. XVIII, p. 339, t. XIX, p. 369 et t. XXV, p. 420.

H. SCHIFF. — Sur l'acide et sur l'éther gallique.

Bull. soc. ch., t. XVIII, p. 342.

HEINTZ. — Sur la purification du tannin.

Journ. de ph. 4^e série, t. XV, p. 308.

H. SCHIFF. — Sur les anhydrides de l'acide salicylique.

Ann. de ch., t. CLXIII, p. 218.

GRIESSMAYER. — Neue Réaction auf Alkalien und vice versa auf Gerbsäure.

Zeit. für an. ch., t. XI, p. 43.

WAGNER. — Beiträge zur Technologie der Gerbstoffe.

Dingler, t. CCV, p. 137.

1873

LOEWE, — Beziehung zwischen Catechusaure und Catechugerbsäure.

Zeit. für an. ch., t. XII, p. 285.

H. SCHIFF. — Geschwefelte Gerbsäure aus Phloroglucin.

Berichte, t. VI, p. 26.

H. SCHIFF. — Untersuchungen über die Natur und Constitution der Gerbsäure.

Ann. der ch. u. ph., t. CLXX, p. 43.

1874

J. STENHOUSE. — Preliminary notice on the action of Bromine on protocatheic acid, Gallic acid and tannin.

Chem. News., t. XXIX, p. 93.

Bull. soc. ch., t. XXII, p. 103.

MAURICE PRUDHOMME. — Dosage du tannin, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique.

Bull. soc. ch., t. XXI, p. 161.

TERREIL. — Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes employées dans la tannerie.

Bull. soc. ch., t. XXI, p. 261.

MAUMENÉ. — Sur un procédé pour déterminer le tannin dans les vins.

Bull. soc. ch., t. XXII, p. 41.

PROCTER. — Reaction fur Gerbsäure.

Berichte, t. VII, p. 598.

Bull. soc. ch., t. XXII, p. 200.

JULES REGNAULT. — Observations sur le tannate de quinine.

J. de pharm. 4^e série, t. XIX, p. 5.

PAVESI ET ROTONDI. — Bestimmung der Gerbsäure.

Berichte, t. VII, p. 790.

E. SCHMIDT. — Procédé de dosage comparatif des substances tannantes.

Bull. soc. ch., t. XXI, p. 256.

C. ESTCOURT. — The estimation of tannin.

Chem. News., t. XXX, p. 63.

PROCTER. — The estimation of tannin.

Chem. News., t. XXX, p. 78.

D^{re} DE WÜRTZ. — Art. tannin, t. III, p. 190.

1875

A. MÜNTZ ET RAMSPACHER. — Mémoire sur le dosage du tannin.

Ann. de ch., 5^e série, t. VI, p. 86.

H. SCHIFF. — Ueber die Natur und Constitution der Gerbsäure.

Ann. der ch. und pharm., t. CLXXV, p. 125.

Bull. soc. ch., t. XXIV, p. 224.

CARPENE. — Nuovo metodo per doser l'acido tannico contenuto nei vini.

Gazz. di chim., t. V, p. 129.

Mon sc., t. XVII, p. 161.

E. GRASSI. — Zur Bestimmung des Gerbstoffs.

Berichte, t. VIII, p. 257.

H. SCHIFF. — Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

Ann. der ch. und pharm., t. CLXXVIII, p. 171.

J. LOEWE. — Ueber die Gerbsäure der Knopperns und ihre Identität mit Gallusgerbsäure.

Zeit. an. ch., t. XIV, p. 46.

1876

GUIBOURT. — Histoire naturelle des drogues simples.

T. II, p. 289.

F. JEAN. — Note sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes.

Bull. soc. ch. t. XXV, p. 511.

J. BARBIERI. — Tanninbestimmung.

Berichte, t. IX, p. 78.

1877

A. GAUTIER. — Sur l'œnotannin.

Bull. soc. ch., t. XXVII, p. 496.

RUDOLPH BIEDERMANN ET OSCAR DOEBNER. — Les derniers progrès de l'industrie, rapport sur l'exposition de Vienne (Hoffmann).

Mon. sc., t. XIX, p. 641.

MÜNTZ. — Sur la fixation du tannin par les tissus végétaux.

Comptes-rendus, t. LXXXIV, p. 955.

LOEWENTHAL. — Ueber die Bestimmung des Gerbstoffs.

Zeit. an. ch., t. XVI, p. 33 et 201.

1878

E. BOURGOIN. — Solubilité de quelques acides organiques.

Ann. de ch. 5^e série, t. XIII, p. 400.

B. H. PAUL and C. T. KINGZETT. — Notes on the tannins.

Journ. ch. soc. 5^e série, t. XXXIII, p. 217.

Mon. soc., t. XX, p. 1,055.

PASQUALE FREDÀ. — Sulla preparazione dell'acido digallico,
Gazz. di chim., t. VIII, p. 363.

PROCTER. — On the estimation of tannins.
Chem. News, t. XXXVII, p. 256.

KATHREINER. — Gerbstoffbestimmung.
Dingler, t. CCXXVIII, p. 53.

WILLIAM WATSON. — A Method of distinguishing Gallic,
Tannic and Pyrogallic acids.
Pharm. Journ. Trans. s. 3, t. IX, p. 46.

EDER. — Gerbstoffbestimmung.
Zeit. an. ch., t. XIX, p. 106.

1879

A. GAUTIER. — Communication à la Société chimique.
Bull. soc. ch., t. XXXII, p. 609.

PASQUALE FREDÀ. — Sul pretesco acido tannico artificiale.
Gazz. di chim., t. IX, p. 327.
Bull. soc. ch., t. XXXIV, p. 328.

1880

H. SCHIFF. — Sur l'acide digallique.
Bull. soc. ch., t. XXXIV, p. 529.

X. — Préparation du tannin d'aspect cristallisé.
Chem. Zeitung, 5 août 1880.
J. de ph. 5^e série, t. II, p. 400.

GONDOLO. — Préparation du tannin (brevet).
Mon. sc., t. XXII, p. 1,144.

LEEDS. — On the action of Licht and Darkness on Standard
Ammonium chlorid and tannin solutions.
Journ. Ann. chem. soc., t. II, p. 246.
Bull. soc. ch. 2^e série, t. XXXVI, p. 265.

1881

SENHOFER ET BRUNNER. — Sur l'introduction directe du groupe carboxyle dans les phénols et dans les acides aromatiques.

Bull. soc. ch. 2^e série, t. XXXV, p. 189.

D'après *Monatshefte für ch.*, t. I, p. 236 et 468.

LEHMAN. — Ueber die Bestimmung der Gerbstoffs.

Pharm. Zeit. Russ., 1881, p. 321.

Journ. de ph. 5^e série, t. IV, p. 351.

MÜNTZ ET SCHOEN. — Sur la déperdition en tannin des substances tannantes.

Journ. de ph. 5^e série, t. IV, p. 583.

RICHE. — Sur le dosage du tannin.

Journ. de ph. 5^e série, t. III, p. 230.

A. REMONT. — Sur le dosage du tannin.

Journ. de ph. 5^e série, t. III, p. 230.

1882

H. SCHIFF. — Ueber Prolocattechugerbsäure.

Berichte, t. XV, p. 2,588.

Bull. soc. ch., t. XXXIX, p. 472.

F. JEAN. — Dosage du tannin et de l'acide œnogallique dans les vins.

Comptes-rendus, t. XCIV, p. 733.

Bull. soc. ch., t. XXXVIII, p. 358.

DRAGGENDORF. — Qualit. und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheile, 1882.

Traduction française par Schlagdenhaufen (*Analyse des végétaux*). Enc. chimique 1885.

COUNCLER ET SCHOEDEK. — Sur le rapport indiqué par Neubauer entre l'action [réductrice de l'acide oxalique et celle du tannin.

Deuts. ch. ges., t. XV, p. 1,373.

Bull. soc. ch. 2^e série, t. XXXVIII, p. 407.

SIMAND. — Zur Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal.

Dingler, t. XCCLVI, p. 391.

SIMAND. — Zur Gerbstoffbestimmung.

Dingler, t. XCCLIV, p. 41 et 133.

JORISSEN. — Emploi du tannin dans l'analyse des eaux.

Journ. de ph. 5^e série, t. VI, p. 289.

1883

EDWIN JOHANSON. — Zur Gerbstoffbestimmung.

Zeit. an. ch., t. XXIII, p. 428.

1884

PERRET, — Dosage du tannin.

Bull. soc. ch., 2^e série, t. XLI, p. 22.

A. GUYARD. — Note sur l'action de l'air sur les dissolutions du tannin et sur le dosage du tannin.

Bull. soc. ch., t. XLI, p. 336.

O. NASSE. — Zur Kenntniss der Gerbsäuren.

Berichte, t. XVII, p. 1,166.

P. CARLES. — Observations au sujet du dosage du tannin.

Journ. de ph. 5^e série, t. IX, p. 33.

JACKSON. — Estimation of tannic acid by carbonate of Lead.

Chem. News., t. L, p. 179.

C. BOETTINGER. — Erfahrungen über die Acetylirung der Gallusaure, des Tannins und deren Anwendung.

Berichte, t. XVII, p. 1,503.

- J. W. MOLL. — Eine microchemisch Reaktion auf Gerbstoff,
Berichte, t. XVIII, p. 84.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1884,
p. 363.

1885

- NASSE. — Sur une nouvelle réaction de l'acide pyrogallique.
Bull. soc. ch., XLIV, p. 490.

- F. JEAN. — Sur un nouveau mode d'essai des matières
tannifères.
Bull. soc. ch. 2^e série, t. XLIV, p. 183.

- SONNENSCHNEIN. — Verhalten Fehling'scher Lösung gegen
Tannin.
Dingler, t. CCLVI, p. 335.
Bull. soc. ch. 2^e série, t. XLIV, p. 441.

- A. GAUTIER. — Matières colorantes des vins.
Bull. soc. ch. 2^e série, t. XLIII, p. 2.

- BOETTINGER. — Sur les acides tanniques.
Bull. soc. ch., t. XLIV, p. 149.
D'après *Deuts. ch. Ges.*, t. XVII, p. 1,123.

- CASTHELAZ. — Note sur les tannates de mercure.
Journ. de ph. 5^e série, t. XII, p. 353.

- PRUNIER. — Alcools et phénols.
Enc. chim. de Fremy., t. VI, p. 769.

- E. DURIEU. — Note sur un nouveau procédé de dosage
volumétrique du tannin.
Journ. de ph. 5^e série, t. XII, p. 374.

1886

- F. SIMAND ET BERTH. WEISS. — Sur l'analyse des extraits de
tannin.
Mon. sc., 1887, p. 300.
D'après *Chem. Zeitung*.

MOLL. — Nouvelle réaction du tannin.

Journ. de ph. 5^e série, t. XIV, p. 559.

HERMANN DIEUDONNÉ. — Neue Gerbstoffbestimmungsmethode

Chem. Zeit., t. X, p. 1,067

Mon. sc. 1887, p. 780.

1887

HENRY M. RAU. — On the estimation of tannins ; with critical Notes on the Methods of Hammer and Löwenthal.

Journ. Ann. ch. soc., t. IX, p. 62.

Mon. sc. 1888, p. 66.

VILLON. — Nouveau procédé de dosage du tannin.

Bull. soc. ch., t. XLVII, p. 97.

A. GAUTIER. — Cours de chimie, t. II, p. 521.

J. GODFRIN et CH. NOEL. — Atlas manuel de l'histologie des drogues simples.

U. MILONE. — Sur quelques salicylates monobasiques.

Bull. soc. ch., t. XLVII, p. 62, d'après *Gazz. chim.*

ital., t. XV, p. 219.

1888

CH. COLLIN et L. BENOIST. — Dosage du tannin.

Mon. sc. 1888, p. 364.

BOETTINGER. — Weber Verbindungen von Leim mit Gerbsäure.

Ann. der ch., t. XCCLIV, p. 227.

BOETTINGER. — Einiges über Gallusaure und Tannin.

Ann. der ch., t. XCCLVI, p. 124.

1889

GREGOR KRAUS. — Grundlinien zur einer physiologie des Gerbstoffs.

Leipsig 1889.

J. TSAWOO WHITE. — Estimation of Tea Tannin.

Chem. News, t. LIX, p. 261.

Mon. sc. 1889, p. 1305.

A. LAMBERT. — Action du borax sur les phénols polyatomiques.

Comptes-rendus, t. CVIII, p. 1,017.

BOETTINGER. — Ueber Benzoïltannin.

Ann. der ch., t. CCLIV, p. 369.

Bull. soc. ch., 3^e série, t. III, p. 537.

1890

ADRIAN. — Distinction entre les tannins à l'alcool et les tannins à l'eau.

Bull. soc. ch., 2^e série, t. I, p. 595.

VILLON. — Fabrication des tannins décolorés.

Bull. soc. ch. 5^e série, T. III, p. 785.

BROEMER. — Les Tannoïdes. — Introduction critique à l'histoire physiologique des tannins et des principes immédiats végétaux qui leur sont chimiquement alliés.

Thèse. — Toulouse 1890.

GUENEZ. — Dosage volumétrique du tannin.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. IV, p. 464.

Comptes-rendus, t. CX, p. 532.

ROOS, CUSSON ET GIRAUD. — Dosage volumétrique du tannin dans les vins.

Journ. de ph., 5^e série, t. XXI, p. 59.

BOETTINGER. — Ueber eine neue Reaction des Tannins.

Ann. der ch., t. CCLVI, p. 341.

Mon. soc., 1891, p. 712.

MOULLADE. — Sur un nouveau procédé de dosage du tannin par l'iode.

Journ. de ph. 5^e série, t. XXII, p. 153.

ETTI. — Sur les tannins.

Mon. soc., 1890, p. 823.

D'après *Monatshefte für ch.*, t. X, p. 647 et 807.

BOETTINGER. — Oxydation de l'acide gallique et des tannins.

Ann. der ch., t. CCLVII, p. 248.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. IV, p. 587.

LEO VIGNON. — De l'emploi du tannin comme agent désincrustant dans les chaudières à vapeur.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. III, p. 410.

1891

ER. GUIGNET. — Transformation de l'acide gallique et du tannin en acide benzoïque.

Comptes-rendus, t. CXIII, p. 200.

VOGEL. — Beiträge zur Analyse der Zuckers und Tannins im Wein.

Zeit. für anal. chem., 1891, p. 50 et 79.

Mon. soc., 1891, p. 113.

RUDOLPH JAHODA. — Ueber die Veränderlichkeit des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbmateriellen.

Zeit. angew. Chem. 1891, p. 104.

Mon. soc., 1891, p. 948.

SCHROEDER ET POESSLER. — Examen de la méthode de Gantter pour le dosage des tannins,

Dingler, t. CCLXXVII, p. 361 et 377.

C. BOETTINGER. — Action de la phénylhydrazine sur les extraits tanniques.

Ann. der. ch. t. CCLIX, p. 125.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. V, p. 915.

F. JEAN. — Sur la fabrication du jus et des extraits tannifères.

Mon. soc. 1891, p. 913.

1892

H. TRIMBLE. — The Tannins. — A monography on the History, préparation, properties, Méthods of estimation and Uses of the vegetable astringents.
2 volumes, Philadelphie, 1892.

HECKEL ET SCHLAGDENHAUFEN. — Sur les rapports génétiques des matières résineuses et tanniques d'origine végétale.
Journ. de ph. 5^e série, t. XXVI, p. 152.

FLEURY. — Dosage du tannin.
Journ. de ph. 5^e série, t. XXV, p. 499.

C. BOETTINGER. — Sur quelques dérivés du tannin.
Bull. soc. ch. 3^e série, t. VIII, p. 347.
D'après *Arch. d. ph.*, t. XXIX, p. 439.

R. KOCH. — Sur une cause d'erreur dans le dosage du tannin.
Bull. soc. ch. 3^e série, t. VIII, p. 1.
D'après *Dingler*, t. XXCCC, p. 141.

1893

HEUZÉ. — Les plantes industrielles.
T. II, p. 399.

DREAPER. — Dosage du tannin et de l'acide gallique.
Mon. sc., 1894, p. 111.
D'après *The Journ. of the soc. of ch. Industry*.

HARRY SNYDER. — Notes sur la méthode de Lœwenthal pour le dosage du tannin.
Mon. soc., 1894, p. 114.
D'après *The Journ. of the ann. ch. soc.*, t. XV, p. 560.

SISLEY. — Sur la préparation du tannin pur et le dosage du tannin.
Bull. soc. ch. 3^e série, t. IX, p. 755.

F. JEAN. — Application du réfractomètre au dosage du tannin.
Bull. soc. ch. 3^e série, t. IX, p. 165.

1894

MICHAEL M. HAYDUCK. — Hop tannin and phlobaphène.

Journ. of the chem. soc. of London, t. LXVIII, p. 470.

From Woch. Brauerei, 1894, t. II, p. 409.

J. LABORDE. — Sur le dosage du tannin.

Mémoires de la Société des Sciences phys. et nat. de Bordeaux, t. IV, 4^e série.

PROCTER. — Détermination qualitative des matières tannantes.

Journ. of the soc. of chem. Ind., mai 1894, p. 487.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XII, p. 1,195.

E. BOURGOIN. — Acides organiques à fonction complexe.

Enc. ch. de Fremy, t. VII, p. 2,551.

H. TRIMBLE ET J.-C. PEACOCK. — Sur la préparation des tannins de chêne et l'emploi de l'acétone comme dissolvant

Journ. of Ann. chem. soc., t. XV, p. 344.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XII, p. 399.

SNYDER. — Sur la méthode de Lœwenthal.

Journ. of Ann. chem. soc., t. XV, p. 560.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XII, p. 464.

PROCTER. — Note sur l'estimation des matières tannantes.

Journ. of the soc. of chem. Ind., mai 1894, p. 494.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XII, p. 1,196.

1895

PLANCHON ET COLLIN. — Les drogues simples d'origine végétale.

AGOSTINO VIGNA. — Sur la détermination du tannin dans les vins.

Rep. de ch. appl., t. III, p. 133.

D'après *Stazioni sperimentali agrarie Ital.*, janvier 1895.

F. KOCH. — Contribution à l'étude de la noix de Galles de l'Europe centrale.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XVI, p. 94.

X***. — Produits de condensation de la formaldéhyde avec les tannins.

Bull. soc. ch., t. XVI, p. 909.

ISTRATI. — Cours de chimie.

A. GIRARD. — Sur le dosage des composés tanniques.

C. R., t. CXX, p. 350.

H. SCHIFF. — Optisches verhalten der Gerbsäure.

Chem. Zeit., t. XIX, p. 1,680.

1896

P. CAZENEUVE. — Recherches sur la décomposition des acides phénols dérivés du benzène et du naphthalène.

Bull. soc. ch. 3^e série, t. XV, p. 72.

CARLES. — Dosage du tannin dans les vins.

Ann. de ch. an. appl., t. I, p. 69.

X***. — Notizie e studi intorno ai vini ed alle uve d'Italia.

Ministero di agricoltura industria e commercio, p. XIV
(Rome 1896).

F. JEAN. — La fabrication des extraits tannants et la détermination de leur valeur commerciale.

Revue gén. des sciences, 1896, n^o 19, p. 833.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

SUR LA CONSTITUTION DU TANNIN ET DES TANNATES

	Pages
Historique.....	3
Préparation du tannin au moyen de l'acide gallique et de l'oxychlorure de phosphore.....	15
Préparation du tannin au moyen de l'acide gallique et de l'acide arsénique.....	17
Essais de préparation avec l'acide phosphorique, avec le chlorure de zinc.....	18
Recherches sur les tannates.....	18
Tannates de baryum.....	20
de calcium.....	34
de zinc.....	38
de cuivre.....	39
de mercure.....	39
d'aluminium.....	40
de fer.....	40
Tannates de gélatine.....	41
Analogies du tannin avec les phénols et les acides phénols.....	47
Résumé et conclusions.....	53

DEUXIÈME PARTIE

SUR LA COMPOSITION DES GALLES D'ALEP ET DE CHINE

	Pages
Historique.....	59
Analyse de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine...	68

PRÉPARATION DU TANNIN

Historique.....	77
Théorie du procédé Pelouze.....	84
Préparation du tannin.....	87
Vérification de la pureté du tannin précédent.....	90

TROISIÈME PARTIE

DOSAGE DU TANNIN

Historique.....	97
Nouveau procédé de dosage du tannin.....	106
Conséquences pratiques des recherches précédentes..	111

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	117
-----------------------	-----

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie des phénols et des acides phénols.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 octobre 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 octobre 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

ÉPERNAY. — IMPRIMERIE DU "COURRIER DU NORD-EST"
